



# Influence conjuguée du broyage et du dopage sur certaines propriétés physiques d'alumine monocristalline

Daniel Daviller

## ► To cite this version:

Daniel Daviller. Influence conjuguée du broyage et du dopage sur certaines propriétés physiques d'alumine monocristalline. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. Français. <NNT : 1990INPG4204>. <tel-00844859>

**HAL Id: tel-00844859**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00844859>**

Submitted on 16 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

présentée par

**Daniel DAVILLER**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**INFLUENCE CONJUGUEE DU BROUAGE ET DU DOPAGE SUR  
CERTAINES PROPRIETES PHYSIQUES D'ALUMINE  
MONOCRISTALLINE**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 29 octobre 1990

**COMPOSITION du JURY :**

**Madame**

**G. NIHOUL**

**Président**

**Messieurs**

**D. BERNACHE-ASSOLANT  
D. LAPRAZ**

**Rapporteurs**

**Messieurs**

**L. BONNETAIN  
B. GUILHOT  
M. SOUSTELLE**

**Examineurs**



AAF

**THESE**

présentée par

**Daniel DAVILLER**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**INFLUENCE CONJUGUEE DU BROYAGE ET DU DOPAGE SUR  
CERTAINES PROPRIETES PHYSIQUES D'ALUMINE  
MONOCRISTALLINE**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 29 octobre 1990

***COMPOSITION du JURY :***

<b>Madame</b>	<b>G. NIHOUL</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>D. BERNACHE-ASSOLANT D. LAPRAZ</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Messieurs</b>	<b>L. BONNETAIN B. GUILHOT M. SOUSTELLE</b>	<b>Examineurs</b>





# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	SAINT RAYMOND
Directeur délégué à la recherche	:	M. Michel	DARRIEULAT
Directeur des études et de la formation	:	M. Jean-Pierre	LOWYS
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

---

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Matériaux
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

## PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

## DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

## MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

## PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURJOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

## PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés ( Univ St Etienne)



# INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut  
Monsieur Georges LESPINARD

## PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORNY	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

## PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean .....	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.. ..	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles .....	30/09/1991

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME  
d'habilitation à diriger des recherches**

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GEN FIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

**CHERCHEURS DU C.N.R.S.**

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim
CARRE	René
FRUCHARD	Robert
HOPFINGER	Emile
JORRAND	Philippe

KRAKOWIAK	Sacha
LEPROVOST	Christian
VACHAUD	Georges
VERJUS	Jean-Pierre

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BONNET	Roland
BORNARD	Guy
CAILLER	Marcel
CALMET	Jacques
CHATILLON	Christian
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DRIOLE	Jean
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
GARNIER	Marcel
GUELIN	Pierre

JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LEJEUNE	Gérard
MADAR	Roland
MERMET	Jean
MICHEL	Jean-Marie
MEUNIER	Jacques
PEUZIN	Jean-Claude
PIAU	Monique
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VAUCLIN	Michel
VENNEREAU	Pierre
WACK	Bernard
YONNET	Jean-Paul

.../...



**PERSONNALITES AGREES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE**  
 ( DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE )

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
---------------	---------------------------------------------	---------------------------------------------

<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
---------------	-------	--------

<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
---------------	------------------------------------------------	------------------------------------------

<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
---------------	------	-------

<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
----------------	---------	---------

<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
----------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Laboratoire extérieurs :**

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	----------------------------------------	--------------------------------------

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX





*Le présent travail a été réalisé dans le Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur de ce Département pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifesté à mon égard.*

*Que Monsieur B. GUILHOT sous la Direction duquel j'ai effectué ce travail, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*Je remercie très vivement Madame le Professeur NIHOUL pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse et pour sa précieuse collaboration à ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. LAPRAZ d'avoir accepté d'être rapporteur et membre de ce jury, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour sa contribution essentielle à la réalisation de ce travail de recherche.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur BERNACHE qui a accepté de participer à ce jury comme rapporteur et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de mes études.*

*Que Monsieur le Professeur BONNETAIN trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa participation au jury.*

*Je remercie tout particulièrement Mademoiselle Nathalie BERNE pour la patience et la compétence dont elle a fait preuve lors de la dactylographie de cette thèse.*

*Que Messieurs DAUZAT, MASY, ORLANS, TRIBOULET et TURPIN trouvent ici le témoignage de ma très amicale sympathie.*

*Un tel travail ne peut se réaliser sans l'aide de tout le personnel permanent de ce laboratoire, qu'il trouve ici le témoignage de toute ma gratitude.*









# SOMMAIRE

	Page
<b>CHAPITRE I : Introduction</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE II : Synthèse des alumines pures et dopées au chrome</b>	<b>3</b>
<b>I. Les différents modes d'obtention de l'alumine <math>\alpha</math></b>	<b>3</b>
1. <i>Méthode par voie alcaline</i>	3
2. <i>Méthode par voie acide</i>	4
3. <i>Autres méthodes</i>	4
4. <i>Conclusion</i>	4
<b>II. La synthèse des monocristaux</b>	<b>5</b>
1. <i>Solidification en creusets</i>	5
2. <i>Solidification hors du creuset</i>	7
3. <i>Méthode de Verneuil - Zone flottante</i>	7
<b>III. Fabrication des monocristaux étudiés</b>	<b>10</b>
1. <i>Procédé Exal</i>	10
2. <i>Méthode de Verneuil</i>	10
<b>IV. Caractéristiques physico-chimiques des alumines dopées au chrome</b>	<b>12</b>
1. <i>Rappels</i>	12
a. <i>Généralités</i>	12
b. <i>Dopage au chrome</i>	12
2. <i>Les échantillons étudiés</i>	16
<b>V. Préparation des échantillons à analyser</b>	<b>16</b>
<b>CHAPITRE III : Techniques expérimentales</b>	<b>23</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>23</b>
<b>II. Détection des défauts</b>	<b>23</b>
1. <i>Généralités sur les mécanismes de luminescence</i>	23
2. <i>Spectres de fluorescence et d'excitation optique</i>	26
3. <i>Thermoluminescence</i>	27
1. <i>Thermoluminescence basse température</i>	27
2. <i>Thermoluminescence haute température</i>	31
4. <i>Emission Exoelectronique Thermostimulée</i>	32
1. <i>Généralités</i>	32
1. <i>Les modèles de volume</i>	32
a. <i>Le modèle d'émission thermoionique</i>	32
b. <i>Le modèle Auger</i>	32
c. <i>Le modèle de charge d'espace</i>	34
2. <i>Modèle de surface</i>	34
2. <i>L'appareillage</i>	34
5. <i>Thermodésorption</i>	36
6. <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	37
1. <i>Analyse de phase</i>	37
2. <i>Etude de l'élargissement des raies de diffraction des RX</i>	40

<b>III. Analyse morphologique et structurale</b>	41
1. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	41
2. <i>Microscopie électronique en transmission</i>	41
3. <i>Mesure des surfaces spécifiques - Méthode B.E.T.</i>	42
4. <i>Granulométrie Laser</i>	42
 <b>CHAPITRE IV : Caractérisation physique des aluminés <math>\alpha</math></b>	47
<b>I. Introduction</b>	47
<b>II. Paramètres structuraux et géométriques</b>	47
1. <i>Diffraction des rayons X - Analyse de phase</i>	47
2. <i>Détermination des aires spécifiques - Méthode B.E.T.</i>	48
3. <i>Granulométrie</i>	48
4. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	51
5. <i>Microscopie électronique en transmission</i>	63
<b>III. Propriétés superficielles et détection des défauts ponctuels</b>	70
1. <i>La thermodésorption</i>	70
2. <i>Spectres de fluorescence - spectre d'excitation optique</i>	72
1. <i>Rappels bibliographiques</i>	72
2. <i>Spectres de fluorescence</i>	73
a. <i>Raies communes à tous les spectres</i>	73
b. <i>Raies particulières aux échantillons les plus dopés</i>	73
3. <i>Spectres d'excitation optique</i>	76
3. <i>Thermoluminescence</i>	80
1. <i>Thermoluminescence haute température</i>	80
a. <i>Tribothermoluminescence (T.T.L.)</i>	80
b. <i>Thermoluminescence haute température</i>	80
2. <i>Thermoluminescence basse température</i>	84
a. <i>Domaine spectral : 200 - 600 nm</i>	84
b. <i>Domaine spectral : 702 nm</i>	84
4. <i>Emission exoélectronique thermostimulée</i>	87
 <b>CHAPITRE V : Rôle des ions <math>\text{Cr}^{3+}</math></b>	91
<b>I. Introduction</b>	91
<b>II. Rôle des ions <math>\text{Cr}^{3+}</math> sur les phénomènes de luminescence</b>	91
1. <i>Fluorescence - Excitation optique</i>	91
a. <i>La répartition des ions <math>\text{Cr}^{3+}</math> est homogène</i>	93
b. <i>La répartition des ions <math>\text{Cr}^{3+}</math> est inhomogène</i>	93
2. <i>La thermoluminescence</i>	95
a. <i>La tribothermoluminescence</i>	95
b. <i>La thermoluminescence</i>	95
3. <i>Conclusion</i>	97
<b>III. Rôle des ions <math>\text{Cr}^{3+}</math> sur les phénomènes de fissuration</b>	97
1. <i>Description du phénomène</i>	97
2. <i>Comparaison des échantillons</i>	99
1. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	99
2. <i>La fluorescence optique</i>	99
1. <i>Echantillons pulvérulents</i>	100
a. <i>Discussion</i>	103
b. <i>Influence de la granulométrie</i>	105

2. Echantillons massifs	105
3. Conclusion	106
<b>CHAPITRE VI : Le broyage</b>	<b>109</b>
I. Généralités sur le broyage	109
II. Rappels	109
III. Broyage de l'alumine monocristalline	114
1. Manipulations	115
IV. Résultats	116
1. Etude granulométrique	116
2. Emission exoélectronique thermostimulée (E.E.T.S.)	116
3. Triboémission (T.E.)	119
4. Tribothermoluminescence	124
5. Etude de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X	124
6. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.) - en transmission (M.E.T.)	128
V. Discussion	128
VI. Conclusion	130
<b>CHAPITRE VII : Conclusion</b>	<b>131</b>









# CHAPITRE 1 :

## INTRODUCTION

L'intérêt industriel de l'alumine n'est plus à démontrer. En effet, ses nombreuses applications en font un matériau très convoité.

Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à l'alumine monocristalline et plus particulièrement à celle synthétisée par la méthode de Verneuil.

Ce procédé, qui a fait l'objet d'améliorations technologiques très importantes, est largement utilisé de nos jours. Il s'est développé parallèlement à d'autres procédés, essentiellement parce qu'il permet d'obtenir économiquement des monocristaux de haute qualité.

Pour les besoins de la cristallisation, il a été mis au point la fabrication d'alumines Exal de très haute pureté, selon un procédé entièrement continu, basé sur la calcination de l'alun d'ammonium. La maîtrise totale des fabrications et le contrôle rigoureux des poudres font des alumines Exal une matière première de choix pour la production des céramiques translucides.

Ces monocristaux d'alumine sont utilisés dans les domaines les plus variés en raison de leurs propriétés physiques remarquables et de leur totale inertie chimique jusqu'à des températures élevées. Ils sont surtout remarquables par leur incorrodabilité et leur inrayabilité.

Ainsi, les applications sont pour, **l'optique** : fenêtres infrarouge et ultraviolet, lentilles, prismes, guides d'ondes, cales étalon, bancs laser, glaces de montres, **la mécanique** : paliers, pivots, roulements, buses, tuyères, guide-fils, jauges de précision, couteaux de balance, capteurs de pression, **la chimie** : sondes pour milieux corrosifs (basiques ou acides), fenêtres de protection, tubes et flotteurs de débitmètres, agitateurs, micro-mortiers, coupelles, **l'électricité-électronique** : isolants, porte-électrodes, substrats, passages étanches, ligne à retard, et **les hautes températures** : gaines de protection, hublots de visée, sondes de température.

Bien que ce procédé permette le dopage précis avec de nombreux cations ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ...) ce travail est consacré à l'alumine dopée au  $\text{Cr}^{3+}$  pour des raisons d'homogénéité et grâce à un large domaine de solubilité.

Ce matériau est donc adapté au suivi des caractéristiques de ces solutions solides en fonction de leur teneur en dopant et de leur comportement lors de traitements mécaniques.

Dans le second chapitre nous présentons, outre les procédés Exal et Verneuil que nous avons utilisés, d'autres méthodes de synthèse de monocristaux.

Les différentes techniques nécessaires à la caractérisation physico-chimique des alumines  $\alpha$  sont décrites dans le chapitre 3.

La fluorescence et l'excitation optique ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur originalité au sein de notre laboratoire.

Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le chapitre 4.

L'élaboration de monocristaux à forte teneur en chrome laisse parfois apparaître des macrofissures les rendant inaptes à toute utilisation.

Au moyen des résultats de la fluorescence optique nous essayons de déterminer dans le chapitre 5 l'origine de cette fissuration.

Dans le dernier chapitre nous comparons les évolutions de certaines caractéristiques d'alumines polycristallines et monocristallines au cours de traitements mécaniques.





## CHAPITRE 2 :

### SYNTHESE DES ALUMINES PURES ET DOPEES AU CHROME

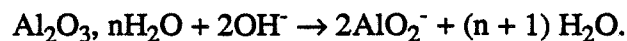
#### I. Les différents modes d'obtention de l'alumine $\alpha$ en poudre

Les nombreux procédés de synthèse de l'alumine peuvent être regroupés en fonction des principes sur lesquels ils sont fondés. Nous exposons ci-dessous les procédés les plus connus.

##### I.1 Méthode par voie alcaline (GITZEN 1970)

Le procédé Bayer est la principale méthode par voie alcaline, c'est aussi le procédé le plus utilisé pour la production d'alumine.

Le minerai de base (bauxite), essentiellement composé d'alumine, d'éléments carbonés, de silice et d'oxyde de fer est calciné puis attaqué à la soude. L'alumine est mise en solution suivant la réaction :



Cette réaction est favorisée par une augmentation de la température (180°C) et une concentration en soude libre élevée.

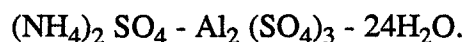
La silice dissoute reprécipite sous forme de silico-aluminate de sodium. La bauxite utilisée doit donc renfermer le minimum de silice, puisque cette impureté est consommatrice d'alumine et de soude.

L'oxyde de fer et le silico-aluminate de sodium sont séparés de la liqueur par décantation et filtration.

A la liqueur d'aluminate de sodium refroidie est ajoutée une quantité importante d'alumine hydratée (amorce) sur laquelle se produit la précipitation. Le trihydrate d'alumine obtenu est séparé par filtration, une partie servira d'amorce, l'autre partie est lavée, séchée puis déshydratée.

Dans le meilleur des cas, la pureté de l'alumine ainsi produite n'excède pas 99,7 %. Les impuretés sont essentiellement :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ...

Pour améliorer la pureté et la finesse de l'alumine, le procédé Exal (BARRAL 1985) fait appel à l'attaque de l'hydrate d'alumine Bayer par de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque pour obtenir un alun d'ammonium :





La cristallisation de l'alun d'ammonium permet de préparer un hydrate d'alumine de haute pureté (99,9 %). Après fusion, puis déshydratation et décomposition des sulfates, l'alun est calciné. La poudre fine d'alumine  $\alpha$  obtenue a une surface spécifique de 6 m<sup>2</sup>/g.

De très nombreuses autres méthodes de fabrication ont été proposées pour remplacer la soude par d'autres sels alcalins ou alcalino-terreux afin de mieux correspondre à la composition des minerais locaux.

## **I.2 Méthode par voie acide**

Les minerais à faible teneur en oxyde de fer tels que le kaolin et les bauxites à haute teneur en silice, sont traités préférentiellement par voie acide. Ces méthodes moins coûteuses entraînent toutefois des difficultés, principalement au niveau de la corrosion des appareillages, du recyclage des acides et de la pollution, notamment par le fer.

## **I.3 Autres méthodes**

Un autre groupe de procédés, tel que celui de Pedersen, est compétitif par rapport au procédé Bayer.

Un mélange de bauxite, de coke, de chaux et de minerais de fer est traité au four. Il se forme un laitier à 30 - 50 % d'alumine et à 5 - 10 % de silice qui réagit avec le carbonate de sodium pour former un aluminat soluble.

Enfin, plus récemment des procédés électrolytiques ont été proposés. Des aluminosilicates sont calcinés puis dissous dans de l'acide sulfurique (Guareschi). La liqueur produite est filtrée, purifiée puis électrolysée.

## **I.4 Conclusion**

Les conditions d'élaboration déterminent la pureté et la texture de l'alumine. Il est donc indispensable de connaître l'origine du produit étudié.

Notre étude porte sur des aluminés synthétisés par la Société CRICERAM suivant le procédé Bayer puis Exal.

## II. La synthèse des monocristaux

Généralement, les monocristaux peuvent être synthétisés à partir de différents procédés :

- en phase solide
- en phase vapeur
- en phase liquide
- en solution

L'alumine est peu soluble et sa température d'ébullition est très élevée (2 980°C). C'est pourquoi, seule la croissance en phase liquide est envisageable pour les monocristaux d'alumine. Dans le chapitre suivant, nous développerons donc uniquement cette technique (Crystal Growth 1966, BARDSLEY 1973, BRICE 1965 et 1973).

Toutes les méthodes de croissance de monocristaux à partir du produit en fusion sont fondées sur le refroidissement du liquide en-dessous de sa température de solidification, ce qui produit normalement un solide polycristallin. Toutefois, avec certaines précautions, un monocristal peut se propager.

Nous pouvons classer les techniques de production en trois groupes.

### II.1 Solidification en creusets

Ce groupe est associé aux noms de Bridgman (1925), Stober (1925) et Stockbarger (1936).

Le liquide en fusion est contenu dans un creuset progressivement refroidi à une extrémité. L'isotherme de solidification doit évoluer régulièrement d'un bout à l'autre du creuset par son déplacement par rapport au four (Figure 1).

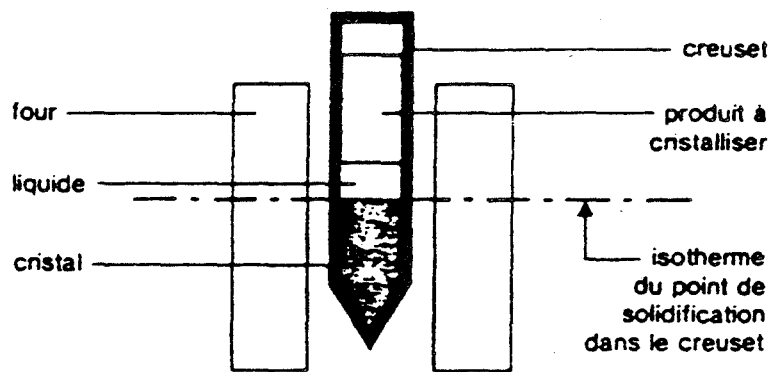
Dans ces conditions, le monocristal ainsi obtenu a la forme du creuset.

Cette méthode présente deux intérêts principaux :

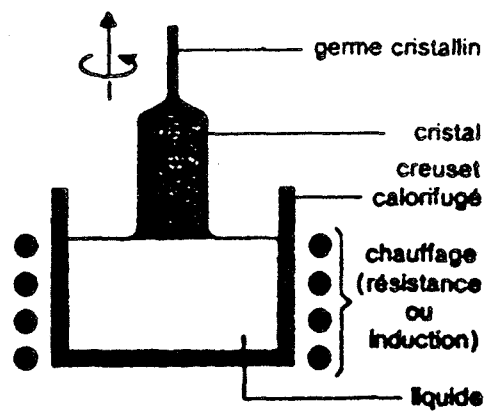
- la forme du monocristal fixée par celle du creuset
- la fabrication de monocristaux à partir de produits à forte tension de vapeur.

La principale caractéristique de cette méthode est qu'une partie de l'interface solide-liquide est en contact avec le creuset, d'où :

- la création de contraintes
- la possibilité de croissance de plusieurs germes.



**Figure 1 : solidification en creuset**



**Figure 2 : méthode Czochralski**

## **II.2 Solidification hors du creuset**

Les défauts inhérents au premier groupe de procédés sont en partie éliminés par les méthodes initialement développées par Czochralski (1918) et Kyropoulos (1926).

Le liquide en fusion est contenu dans un creuset. Mais le cristal croît en dehors, à la surface libre du liquide. Il n'y a donc aucun contact entre le monocristal et le creuset.

Dans la méthode de Czochralski (Figure 2), le monocristal est tiré lentement. Il peut être animé ou non d'un mouvement de rotation. L'interface solide-liquide se situe au niveau de la surface du liquide en fusion.

Celle de Kyropoulos (Figure 3) consiste à tremper le germe dans le liquide en fusion dont la température doit baisser lentement. Il y a donc accroissement du monocristal dans le liquide.

Ces techniques ont l'avantage de ne pas provoquer de contraintes dues au contact creuset-cristal. Mais le liquide en fusion dans un creuset constitue un inconvénient pour les produits très réactifs.

## **II.3 Méthode de Verneuil - zone flottante**

Dans ces méthodes, la présence de creusets n'est plus nécessaire car le produit en fusion est porté par le cristal.

Verneuil (1902) puis Keck et Golay (1953) ont développé ces techniques.

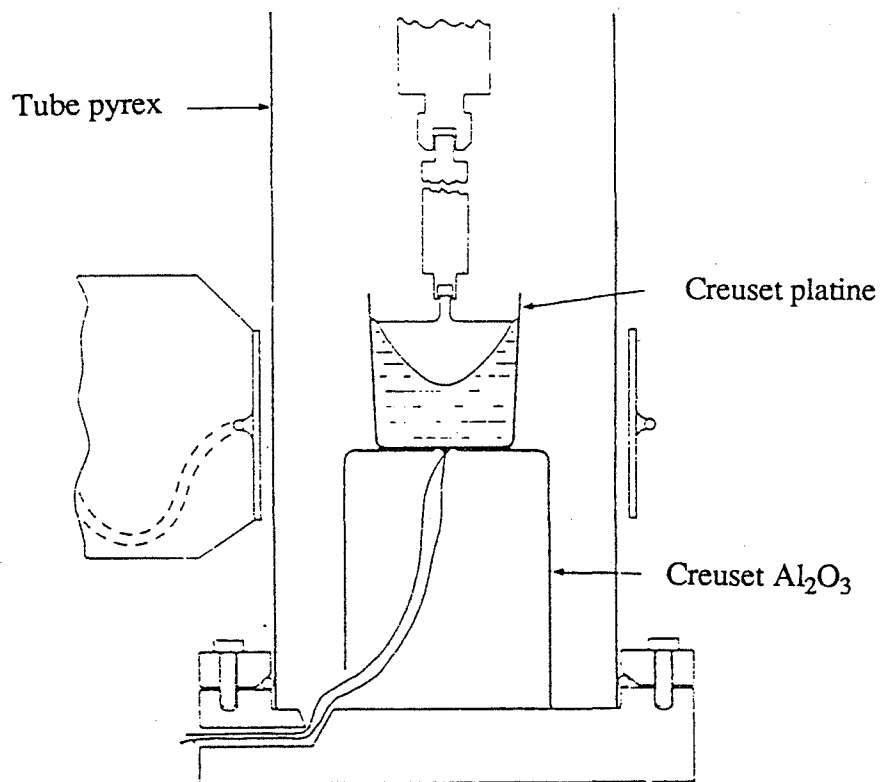
Dans le procédé Verneuil, le produit initial est constitué d'une poudre fine qui fond à travers un chalumeau hydrogène-oxygène et tombe sur le germe. Un film liquide se forme à la surface supérieure du germe. Il est ensuite refroidi par une descente lente du germe. Pour obtenir un monocristal symétrique, le germe peut être maintenu en rotation (10 tours/minute) (Figure 4). "L'art" de cette méthode est de bien régler le débit de poudre en fonction de la vitesse de descente du monocristal afin de contrôler le diamètre du germe.

Dans la mesure où cette technique constitue le mode de fabrication des monocristaux que nous avons étudiés, elle sera exposée de façon plus complète dans le paragraphe III.2.

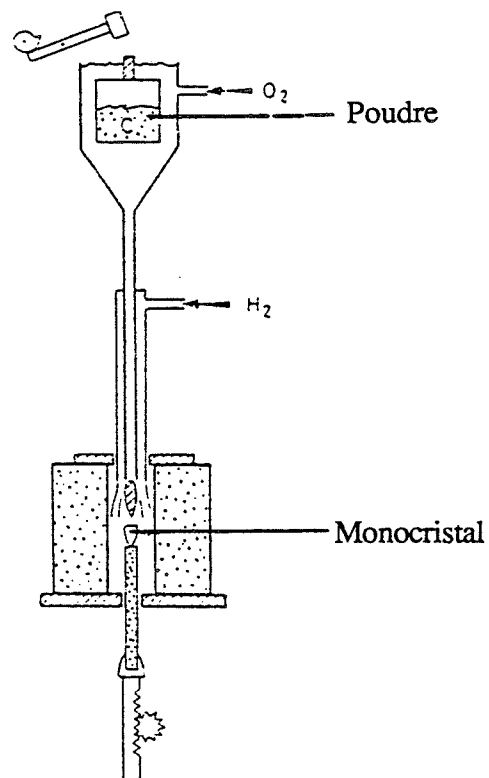
Pour les produits très réactifs, la méthode Verneuil où une torche à plasma remplace le chalumeau, peut être utilisée et permet la production de monocristaux de forme circulaire par rotation du germe perpendiculairement à son axe de croissance (Figure 5).

Enfin, citons la méthode de zone flottante : une zone de produit en fusion est maintenue par tension superficielle entre un monocristal et la poudre disposés verticalement. Cette zone en fusion se déplace au cours du temps (Figure 6).

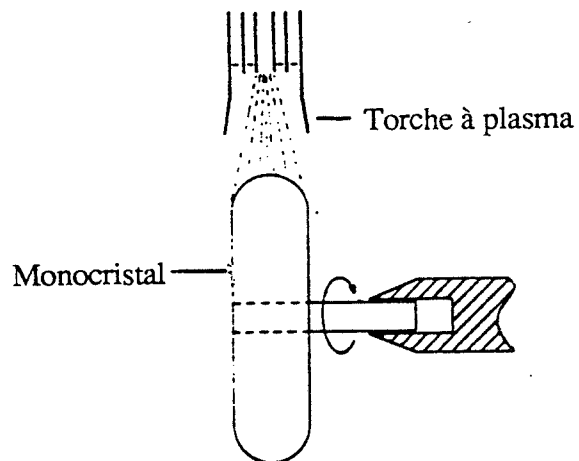
Cette technique a une grande importance industrielle pour la préparation du silicium et des matériaux à forte tension superficielle.



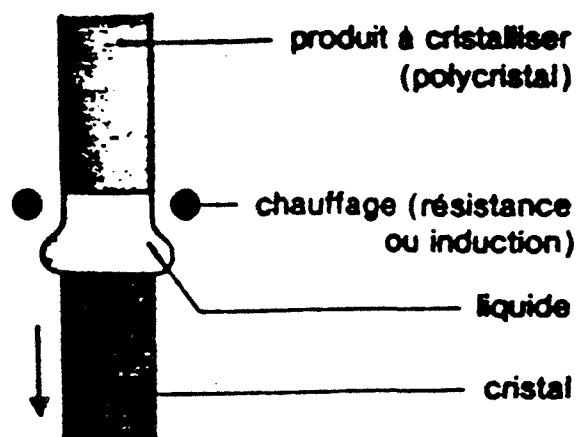
**Figure 3 : méthode de Kyropoulos adaptée à la croissance d'un monocrystal de  $\text{NaNO}_2$ .**



**Figure 4 : méthode de Verneuil**



**Figure 5 : torche à plasma appliquée à la méthode de Verneuil**



**Figure 6 : méthode de la zone flottante**

### III. Fabrication des monocristaux étudiés

#### III.1 Procédé Exal

Le matériau de base utilisé pour la synthèse des monocristaux est l'hydrate d'alumine Bayer. Les impuretés (environ 0,3 %) provoquent souvent des couleurs indésirables dans le produit fini et doivent être éliminées. La société CRICERAM a donc mis au point le procédé Exal dont nous exposons ci-dessous le principe :

L'hydrate d'alumine est dissout à chaud dans de l'acide sulfurique en présence d'ammoniaque. L'introduction de germes ainsi qu'une diminution de la température provoque la précipitation d'un alun de formule  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 - \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 - 24\text{H}_2\text{O}$  qui cristallise sous forme de monocristaux très réguliers de l'ordre du millimètre. Les impuretés sont éliminées avec les eaux mères.

La taille importante des cristaux d'alun offre plusieurs avantages :

- De très faible surface spécifique, ils retiennent moins l'eau mère à leur surface et donc moins d'impuretés.
- Leur filtration est aisée.
- Ils sont faciles à manipuler.

La maîtrise de la température de cristallisation conditionne la pureté de l'alumine finale et permet d'atteindre des teneurs de 99,98 % voir même 99,999 %.

Cette méthode ne permet toutefois pas d'éliminer le potassium qui syncristallise avec l'alun. L'hydrate d'alumine initial devra donc en contenir le minimum.

Le chauffage des cristaux d'alun les fait fondre dans leur eau de cristallisation. C'est à ce moment que les dopants tels que le chrome ou le titane sont introduits sous forme de sels.

Ce traitement thermique permet, après élimination du soufre d'obtenir une alumine  $\gamma$  de grande surface spécifique ( $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Après une légère désagglomération, la poudre très fine d'alumine  $\gamma$ , dopée ou non dopée, peut alors être utilisée dans les chalumeaux de synthèse des monocristaux.

#### III.2 Méthode de Verneuil

Le matériel de synthèse des monocristaux comprend :

- un réservoir de poudre
- un chalumeau hydrogène-oxygène

- des réfractaires de protection
- un germe d'alumine  $\alpha$  monocristalline.

La poudre d'alumine  $\gamma$  est précipitée dans le chalumeau par des vibrations provoquées par un petit marteau disposé au-dessus du réservoir à poudre.

L'alumine en fusion se dépose sur le germe sous forme d'un film, à une température de 2 050°C.

Par descente progressive du monocristal, le film se refroidit et cristallise, prolongeant le réseau cristallin du germe.

Une fenêtre située dans le réfractaire, à la hauteur du film en fusion permet de contrôler le diamètre du monocristal. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, ce diamètre est déterminé par la vitesse de descente du monocristal et le débit de la poudre.

*Remarque :*

*En l'absence de germe, il n'y a pas production d'un monocristal et la poudre en fusion se recristallise très rapidement sous forme d'une poudre fine d'alumine  $\gamma$ .*

Cette méthode bien qu'employée depuis longtemps pose encore quelques problèmes :

- d'abord, une perte de matière, surtout sensible à la mise en route de la fabrication, la capture de la poudre en fusion étant d'autant moins probable que la surface du germe est faible.
- surviennent ensuite les problèmes dus aux gradients thermiques, radiaux et verticaux. Les différences de températures entre le centre et la périphérie du cristal provoquent une migration des dopants au sein du film en fusion. Ce gradient thermique se visualise par une augmentation de la concentration radiale des dopants. La coloration est accentuée à la périphérie du cristal.

Ce phénomène est particulièrement important pour les saphirs. La coloration bleue est accentuée sur les bords alors que le centre du monocristal est plus clair. Ce problème de fabrication n'a pas pu être totalement résolu.

En ce qui concerne le gradient thermique vertical, il est nécessaire à la cristallisation du film et se révèle sous forme de contraintes mécaniques dues à la dilatation.

Suivant l'utilisation finale du monocristal, cet inconvénient peut être supprimé :

- par élimination des contraintes résiduelles dans les pièces de petite dimension en clivant le monocristal suivant son axe de symétrie. Une entaille jouant le rôle d'amorce permet de fissurer longitudinalement le cristal en deux parties.
- par libération des contraintes mécaniques grâce à un traitement thermique dans les pièces de plus grande dimension. Le monocristal reste dans ce cas intact.

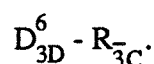


## IV. Caractéristiques physico-chimiques des alumines dopées au chrome

### IV.1 Rappels

#### a. Généralités

Les monocristaux d'alumine synthétisés par la méthode de Verneuil cristallisent sous la forme  $\alpha$  dans le système rhomboédrique :



Ce système peut être représenté comme un empilement hexagonal compact d'ions  $O^{2-}$ , les ions  $Al^{3+}$  remplissant deux tiers des sites octaédriques. Le tiers restant sont des sites vacants répartis uniformément (Figures 7 - 8 - 9).

La densité théorique de l'alumine  $\alpha$  proposée par Phillips et al. est de 3,9851 (DORE 1984). L'alumine est chimiquement inerte au-dessous de 300°C.

#### b. Dopage au chrome

Le chrome introduit dans le réseau de l'alumine est sous la forme  $Cr^{3+}$ . La neutralité électrique du réseau est donc respectée. L'ajout de chrome n'a pas d'influence à ce niveau.

Les problèmes rencontrés sont d'origine stérique. Les rayons ioniques des ions  $Al^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  pour une coordinance de 6 sont d'après SHANNON (1981) respectivement de 0,675 nm et 0,755 nm. Soit une différence d'environ 12 %. Ainsi, la présence de chrome dans le réseau de l'alumine provoque des distorsions, voir des dislocations.

La différence de 12 % entre les rayons ioniques est trop importante pour permettre une solution solide totale. Ainsi, au-delà de 3 % (en mole), il y a démixtion de la phase  $Cr_2O_3$   $\alpha$  (GITZEN 1970) (SITTE 1984-1985). Dans le domaine de la solution solide, le chrome colore le monocristal en rouge. Cette coloration s'accroît avec le pourcentage de chrome. Lorsqu'il y a démixtion, cette teinte se transforme en bleu-vert.

Les distorsions du réseau de l'alumine provoquées par l'ajout de chrome se traduisent par des variations notables de leurs propriétés mécaniques.

La résistance à la flexion d'un monocristal non dopé varie de 700 à 500 MPa suivant l'orientation (flexion parallèle ou perpendiculaire à l'axe c) (GITZEN 1970) (DORE 1984).

Cette résistance à la flexion diminue jusqu'à 350 MPa avec l'ajout de Cr.

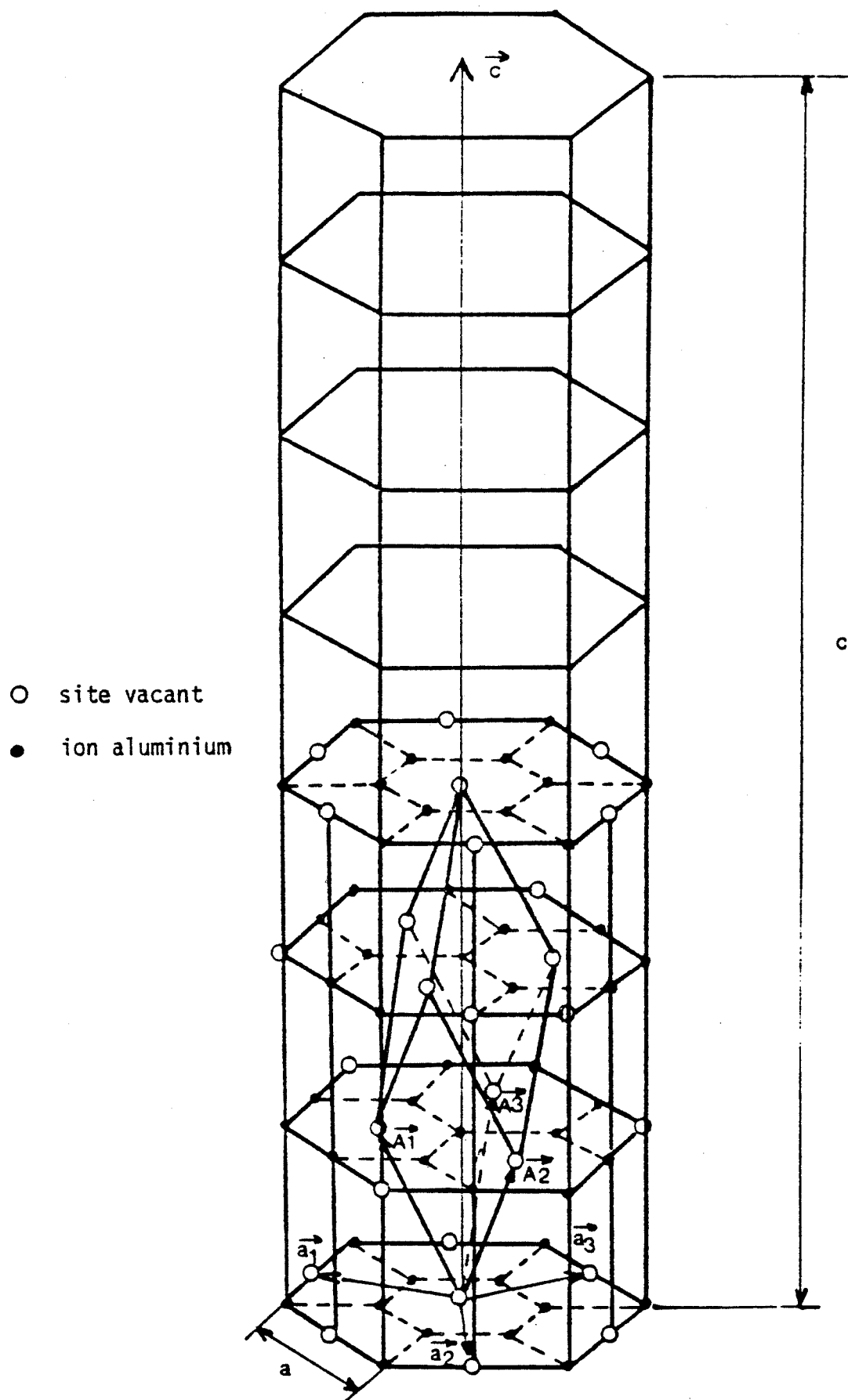
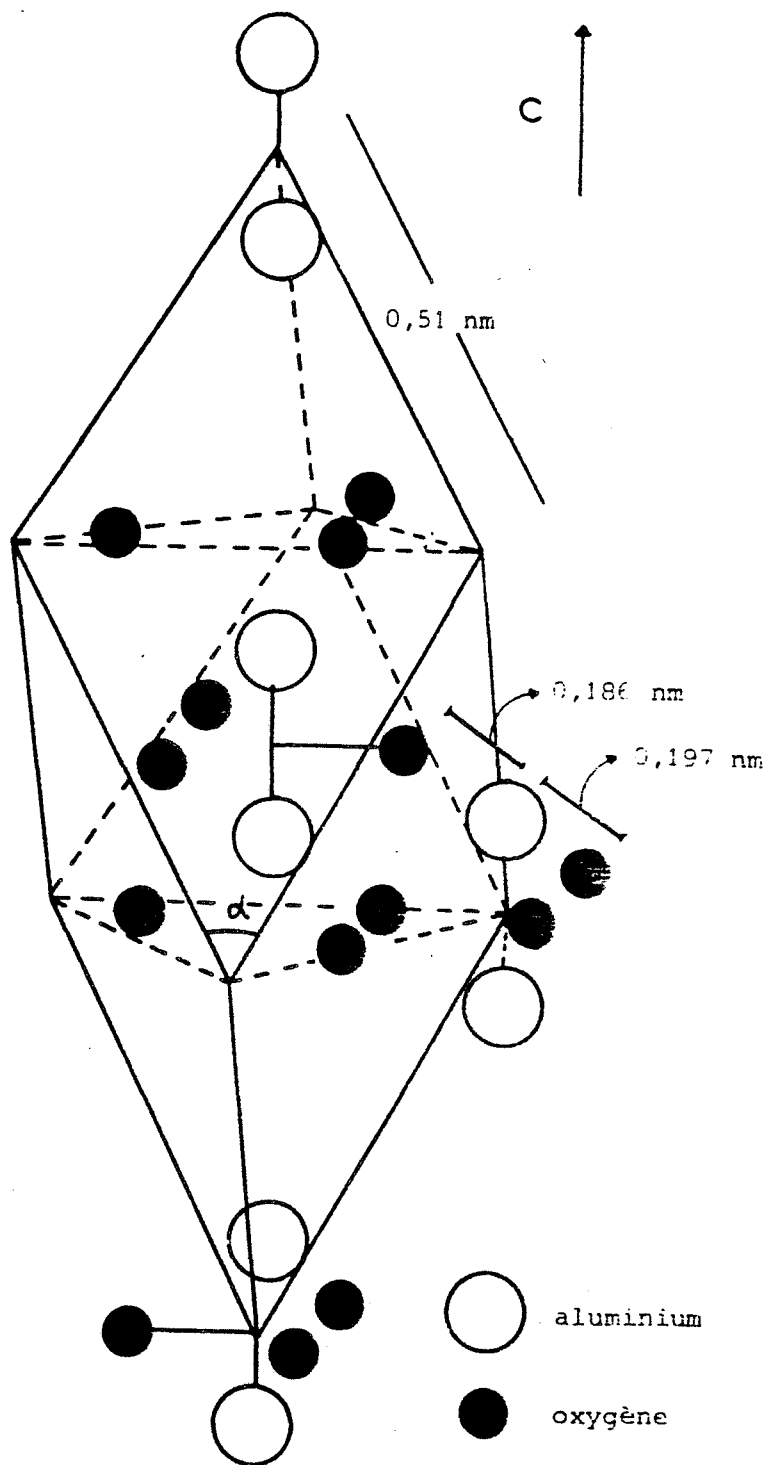
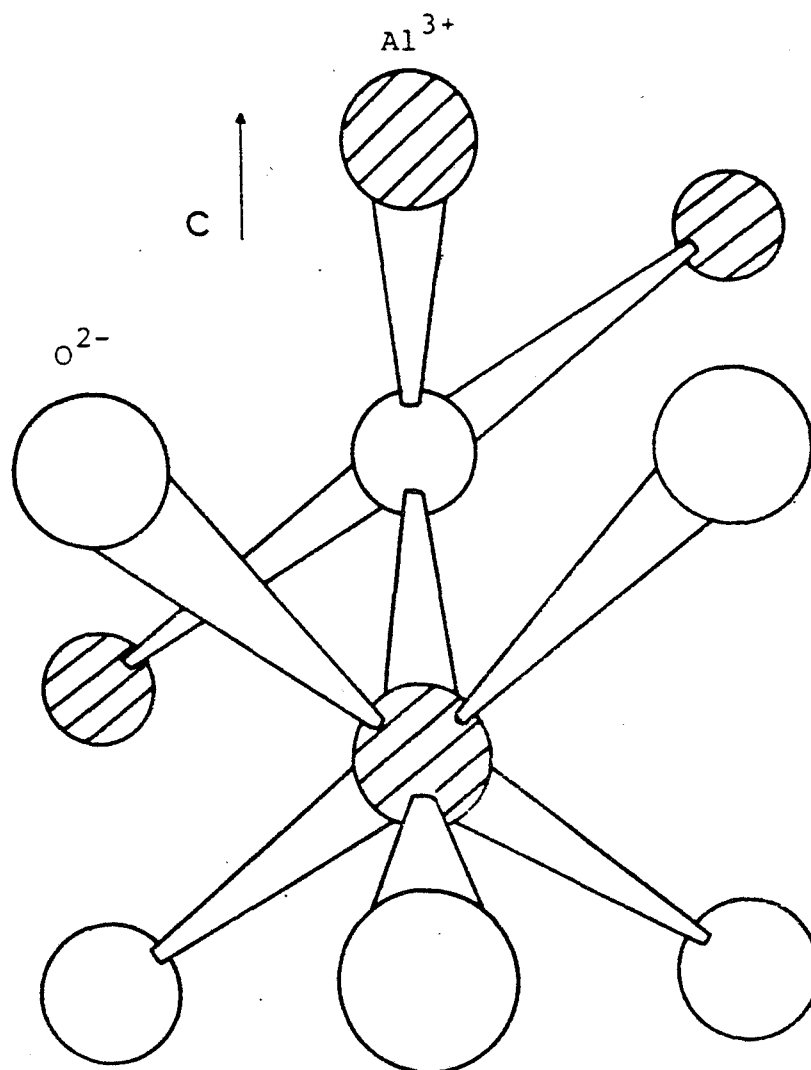


Figure 7 : maille hexagonale de l'alumine  $\alpha$



**Figure 8 : représentation simplifiée de la maille élémentaire du corindon, d'après Suchet (1967)**



**Figure 9 : représentation schématique du réseau du corindon montrant le proche environnement des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .**

**L'ion d'oxygène est entouré par quatre ions d'aluminium ; un ion d'aluminium est entouré par six ions d'oxygène, d'après Summers (1984)**

*Remarque :*

*Pour les alumines polycristallines non dopées, ces valeurs fluctuent entre 300 et 400 MPa.*

L'alumine est connue pour sa dureté (9 sur l'échelle de Mohs). Cependant, elle est fragile comme la plupart des céramiques.

En résumé, les monocristaux d'alumine ont d'excellentes propriétés mécaniques qui sont fonction de leur orientation cristallographique (anisotropie) et de leur taux de chrome.

#### **IV.2 Les échantillons étudiés**

Les impuretés contenues dans les monocristaux non dopés sont reportées dans le tableau (10). Elles sont en général en petite quantité. Notons toutefois de "fortes" teneurs en sodium (20 ppm) et en silicium (10 ppm), impuretés difficilement éliminées par les procédés successifs Bayer et Exal.

Les échantillons sont dopés au chrome de 25 à 12000 ppm (tableau 11). Pour les solides fortement dopés en chrome (600 à 12000 ppm), de faibles quantités de titane (environ 30 ppm) sont introduites.

L'échantillon le plus dopé contient environ 1,8 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (teneur massique). Cette valeur est relativement éloignée du pourcentage de démixtion qui est de l'ordre de 3 %. Si le dopage est homogène, il ne devrait donc pas y avoir précipitation de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \alpha$ . Cette démixtion serait facilement repérable à la couleur du cristal qui deviendrait brun vert au lieu de rouge foncé.

Suivant leur dopage, la couleur des échantillons varie du rouge foncé pour le plus dopé à l'incolore pour le moins dopé en passant par un dégradé de rouge. (Photo).

Le cristal à 5 ppm de chrome étant déjà rose, le classement des cristaux dopés peut aisément être réalisé grâce à leur coloration.

### **V. Préparation des échantillons à analyser**

Il est impossible pour des raisons d'encombrement, d'utiliser des monocristaux de l'ordre du cm avec la plupart des techniques d'investigation couramment employées au laboratoire.

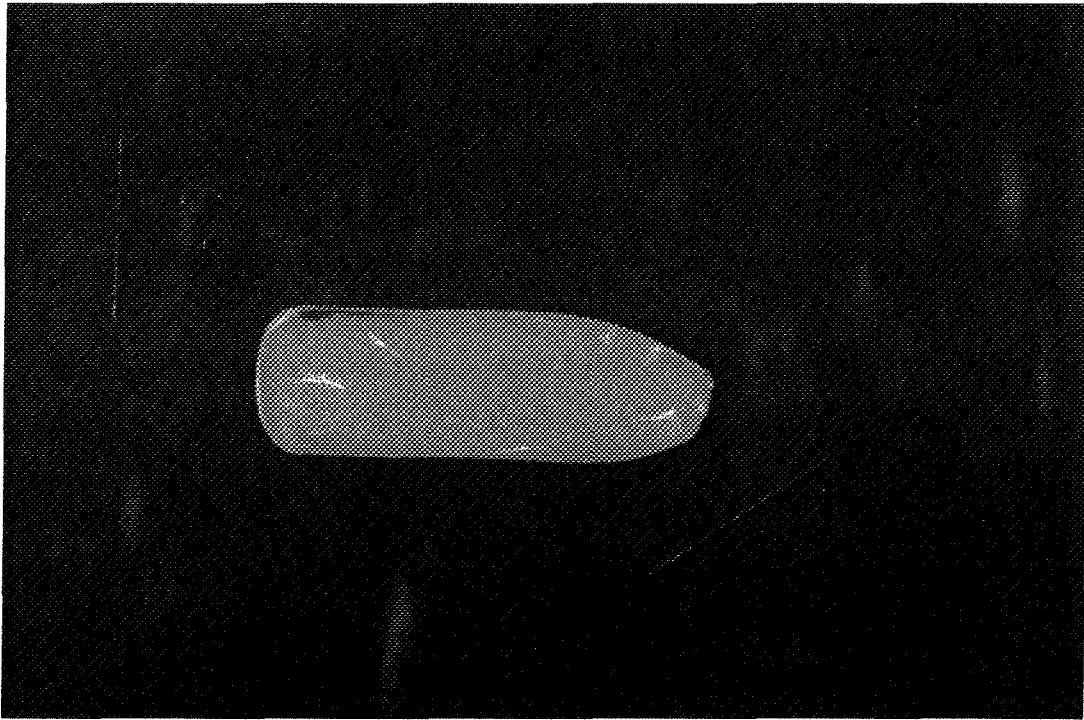
Impuretés	Ca	Cr	Cu	Fe	Ga	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Si	Ti	V
PPM	<3	<1	<1	<5	<3	<2	<1	<3	<20	<3	<2	<10	<3	<2

**Tableau 10 : impuretés contenues dans les monocristaux non dopés**

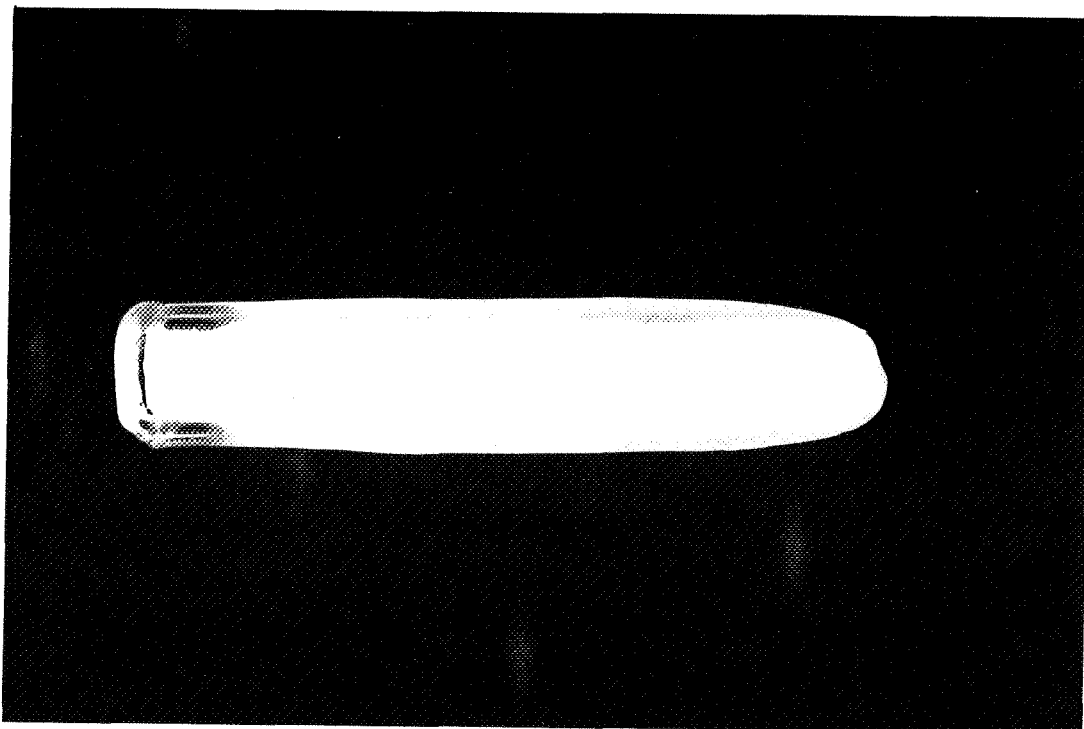
PPM	% Massique	% Volumique	% Molaire
25	3,7 E-3	1,6 E-3	2,5 E-3
40	5,9 E-3	4,5 E-3	4 E-3
120	17,5 E-3	13,4 E-3	12 E-3
220	32,2 E-3	24,5 E-3	22 E-3
750	0,11	0,084	0,075
2000	0,29	0,22	0,2
4000	0,59	0,45	0,4
6000	0,88	0,67	0,6
12000	1,75	1,33	1,2

**Tableau 11 : teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  des monocristaux dopés**

## Monocristaux d'alumine

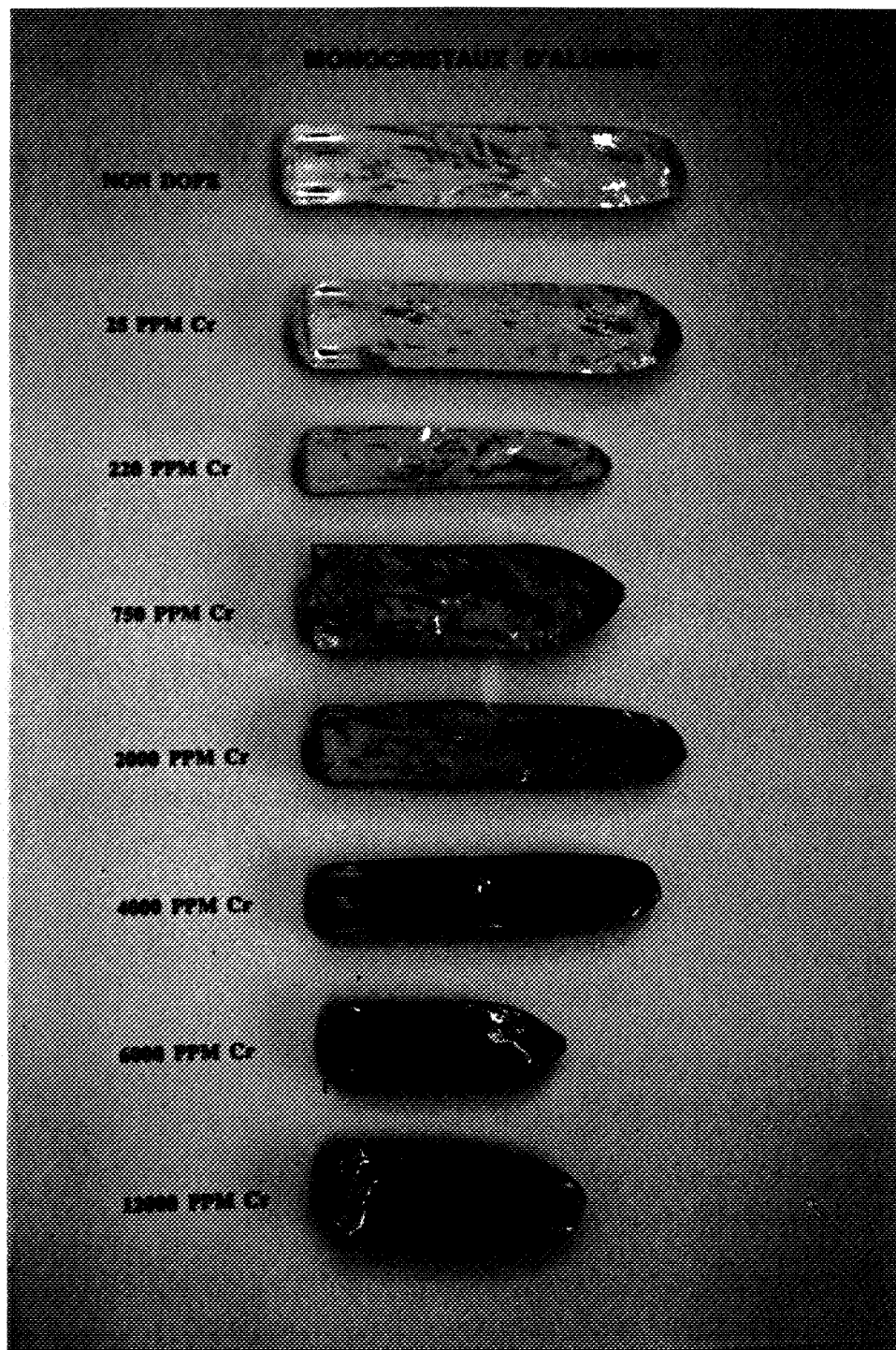


Rubis



Saphir

## Monocristaux d'alumine





D'où la nécessité de les rendre pulvérulents. Pour ce faire, nous avons écrasé les monocristaux avec une presse entre deux plaques d'acier traité par trempe et revenu.

En raison de sa dureté, l'alumine est un matériau fragile ainsi, le concassage ne pose donc pas de problème.

Le peu de particules métalliques introduites dans la poudre lors de ce traitement sont éliminées par tri magnétique.

La répartition granulométrique de la poudre est très large. La taille des particules varie du centimètre jusqu'à moins d'un micromètre.

Afin d'obtenir un produit de granulométrie plus homogène, nous avons éliminé par tamisage le refus à 800  $\mu\text{m}$  et classé le passant en quatre tranches granulométriques :

Tranche granulométrique	Appellation
$800 \mu\text{m} \leq \varnothing \leq 500 \mu\text{m}$	N° 2
$500 \mu\text{m} \leq \varnothing \leq 80 \mu\text{m}$	N° 3
$80 \mu\text{m} \leq \varnothing \leq 20 \mu\text{m}$	N° 4
$20 \mu\text{m} \leq \varnothing$	N° 5

Les produits ainsi conditionnés seront les matériaux de base pour notre étude.

## BIBLIOGRAPHIE

BARDSLEY W., HURLE D.T.J., MULLIN J.B.

Crystal growth : an introduction (1973).

Editor : P. Hartman.

North-Holland series in crystal growth.

North-Holland / american Elsevier.

BARRAL R., TITEUX M.

Synthèse industrielle des poudres céramiques ultra-fines de haute pureté : cas de l'alumine et de la zircone.

Indus. Ceram. 790, (1), (1985), pp 49-50.

BRICE J.C.

The growth of crystals from the melt. Volume V (1965).

Selected topics in solid state physics.

Editor : Wohlfarth E.P.

North-Holland publishing compagny.

BRICE J.C.

The growth of crystals from liquids. Volume XII (1973).

Selected topics in solid state physics.

Editor : Wohlfarth E.P.

North-Holland publishing compagny.

Crystal growth.

Proceeding of an international conference on crystal growth.

Boston, 20-24 June 1966.

Supplement to physics and chemistry of solids.

DORE E., HUBNER H.

Alumina.

Springer-Verlag, Berlin, D, (1984), 329 pages.

GITZEN W.H.

Alumina as ceramic material.

The Am. Ceram. Soc. Ohio USA (1970), 253 pages.

Nouveau traité de chimie minérale.

Pascal. Vol. VI pages 558 - 562.

Edité par MASSON, Paris (1961).

SHANNON R.D.

Struct. Bond. in Crystals, 2, (1981), 53

Diagrammes de phase.

Investigation of the miscibility gap of the system chromia - alumina below 1300°C.

W. SITTE.

Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, Dijon, 28A, 1984, pp. 451-456.

Edited by ELSEVIER (1985).







# **CHAPITRE 3 :**

## **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **I. Introduction**

De nombreuses techniques expérimentales sont nécessaires pour mener à bien cette recherche :

- Les techniques permettant la détection des défauts (lacunes, impuretés chimiques,...). Celles-ci sont souvent originales dans leurs utilisations et seront donc davantage développées.
- Les techniques classiques d'analyse morphologique et texturale.

### **II. Détection des défauts**

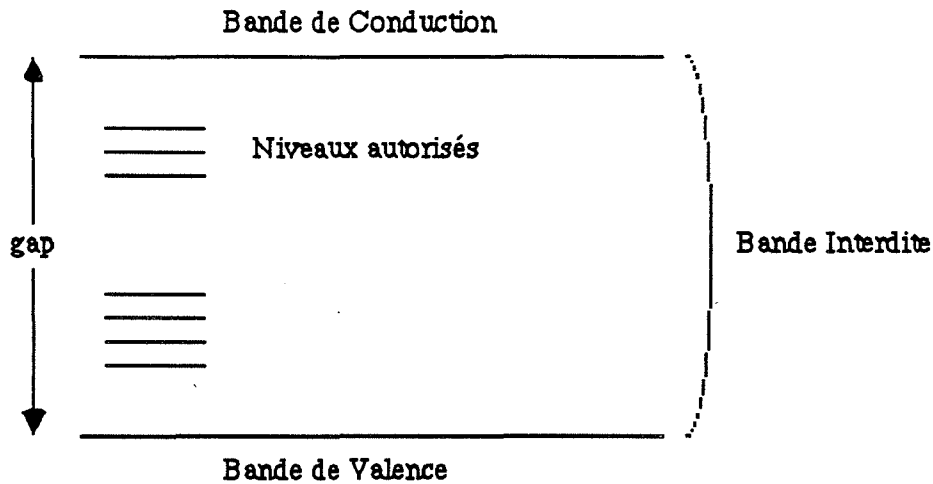
#### **II.1 Généralités sur les mécanismes de luminescence**

Il n'est pas dans notre intention de faire une étude exhaustive des théories se rapportant aux phénomènes de luminescence. Mais nous en préciserons simplement les fondements et les mots-clés.

La représentation d'un cristal isolant à caractère principalement ionique par la théorie des bandes d'énergies, indique une largeur de bande interdite (ou gap) élevée. Ce gap est de 9,1 eV et dans le cas de l'alumine  $\alpha$ .

Les défauts présents dans un solide réel (lacunes, impuretés chimiques, défauts cristallins... ) introduisent localement des niveaux permis dans la bande interdite.

L'irradiation d'un tel cristal par une onde électromagnétique ou corpusculaire (UV, X,  $\beta$ ,  $\gamma$ ...) suffisamment énergétique entraîne un déplacement de charges (électrons, trous), sans modification de la position des atomes (contrairement à une irradiation neutronique par exemple).



**Figure 1 : représentation d'un cristal ionique par la théorie des bandes d'énergie**

Pendant l'irradiation, les charges qui n'ont pas été piégées dans des niveaux métastables, retournent instantanément à leur état initial en émettant une radiation lumineuse : c'est la fluorescence qui cesse dès que l'irradiation est interrompue.

Pour les charges situées dans les centres de piégeage, le retour des charges n'est pas immédiat. La probabilité de dépiégeage  $p$  étant telle que :

$$p = s \exp (-E/kT) \quad (\text{III.1})$$

avec :

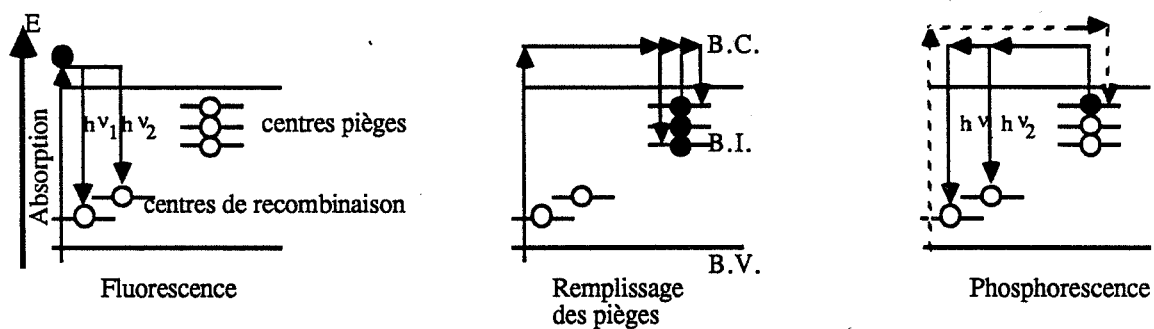
- $s$  : Facteur de fréquence
- $E$  : Profondeur du piège
- $k$  : Constante de Boltzman
- $T$  : Température.

Si à la température  $T_0$ , la probabilité de dépiégeage  $p_0$  est suffisamment importante, les charges retournent à leur état d'origine (centres de recombinaison), pouvant donner lieu à une émission radiative (centres de luminescence) : c'est la phosphorescence. L'intensité lumineuse, fonction de  $p_0$  décroît après l'irradiation. Cette décroissance est plus ou moins rapide en fonction de la nature du cristal ( $E$ ,  $s$ ) et de la température  $T_0$ , contrairement à la fluorescence.

En règle générale, les diverses émissions observées en luminescence (fluorescence, excitation, thermoluminescence...), ont les mêmes spectres.

De plus, comme l'indique la formule III.1, l'augmentation de la température favorise le dépiégeage des charges, déclenchant le phénomène dit de thermoluminescence (TL). Celle-ci est donc une phosphorescence stimulée thermiquement.

Pour des températures élevées (supérieures à 500°C), une autre émission lumineuse apparaît : c'est l'incandescence du cristal qui perturbe le signal de TL. Ainsi, la



Ces trois phénomènes ont lieu pendant l'irradiation

Après l'irradiation

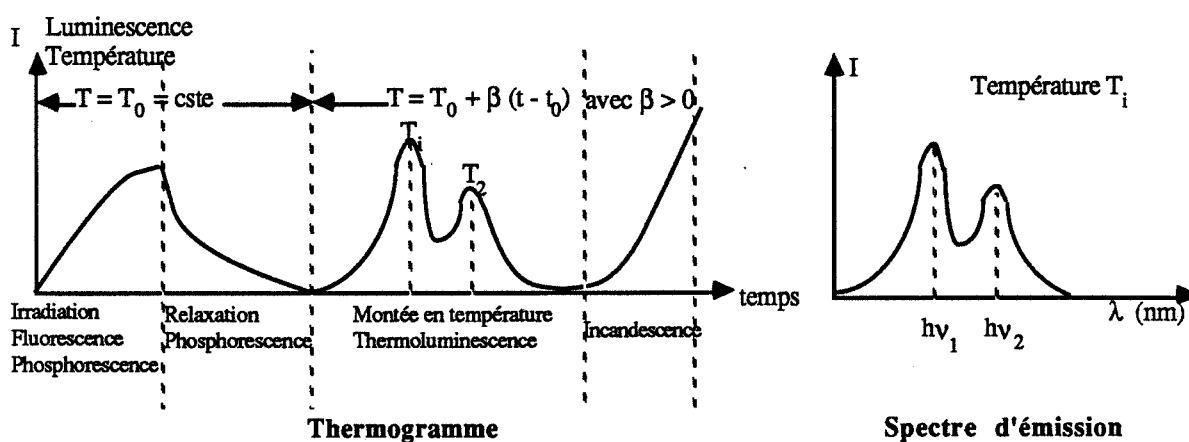
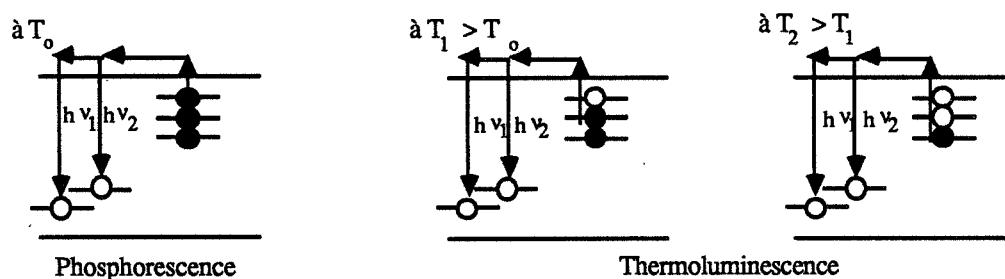


Figure 2 : modèle de transfert de charges

A partir de cet exemple, nous avons représenté un spectre d'émission et un thermogramme.



thermoluminescence peut être définie par deux critères mettant en valeur deux types d'imperfections du cristal :

- les centres de piégeage dont dépendent la forme et la position des pics de TL
- les centres de recombinaison caractérisant le spectre d'émission radiative.

Pour expliquer les phénomènes de luminescence, de nombreux modèles ont été développés, prenant en compte des liaisons entre niveaux métastables et centres de recombinaison, voir des distributions quasi continues de niveaux pièges et de centres. Ces diverses théories ont le mérite d'expliquer les processus de façon plus fidèle, mais sont cependant beaucoup moins didactiques.

C'est pourquoi, nous adoptons un modèle plus simple de transfert de charges mais suffisant pour la compréhension de ce travail.

Ce modèle (présenté figure 2) décrit les mécanismes de fluorescence, de phosphorescence, de remplissage des pièges dans les centres de piégeage et de thermoluminescence.

La thermoluminescence est donc observée à la suite d'une irradiation du cristal. Cette irradiation n'est pas le seul moyen pour provoquer le remplissage des centres de piégeage. En effet, d'autres sollicitations telles que des contraintes mécaniques (broyage) ou une irradiation naturelle (cosmique... ) peuvent avoir un effet similaire.

Ainsi, dans le cas d'excitation par contrainte mécanique, nous emploierons les termes de **triboluminescence** et de **tribothermoluminescence (TTL)** au lieu de **phosphorescence** et de **thermoluminescence**.

## **II.2 Spectres de fluorescence et d'excitation optique**

Le montage réalisé au laboratoire d'Emission Electronique et de Luminescence de Nice par LAPRAZ (1980) et IACCONI (1979) permet de déterminer à la fois le spectre de fluorescence et le spectre d'excitation optique d'un produit (Figure 3).

L'appareillage se compose principalement :

- d'un "cryostat-support" d'échantillon constitué d'une cellule fermée par une fenêtre en quartz. La température de la cellule peut être abaissée, si on le désire, à la température de l'azote liquide.
- d'une lampe d'excitation : Xénon 500 W.
- de deux monochromateurs Jobin-Yvon H25 à réseaux, l'un pour l'excitation, l'autre pour la fluorescence.
- de divers filtres pour, d'une part éliminer les infrarouges issus de la lampe excitatrice et d'autre part bien isoler les longueurs d'onde d'excitation ou de fluorescence suivant le type de spectre tracé.

- de lentilles en silice qui focalisent les divers faisceaux lumineux.
- d'un système de détection constitué d'un photomultiplicateur Hamamatsu R 928 à photocathode S 20 R (réponse spectrale de 185 à 930 nm).
- d'un enregistreur SEFRAM  $x(t), y$ .

Ainsi, nous pourrions enregistrer :

- le spectre de fluorescence, pour une longueur d'onde d'excitation donnée, c'est-à-dire :

$$I = f(\lambda_{\text{fluorescence}}) \text{ à } \lambda_{\text{excitation}} = \text{constante}$$

- le spectre d'excitation pour une longueur d'onde de fluorescence donnée :

$$I = f(\lambda_{\text{excitation}}) \text{ à } \lambda_{\text{émission}} = \text{constante}$$

### **Protocole opératoire :**

L'utilisation de cet appareillage est simple. Le produit, généralement sous forme de poudre, est placé dans la cellule fermée par une fenêtre de quartz.

Dans le cas où l'échantillon se présente sous forme massive, il sera directement mis à la place du "cryostat-support".

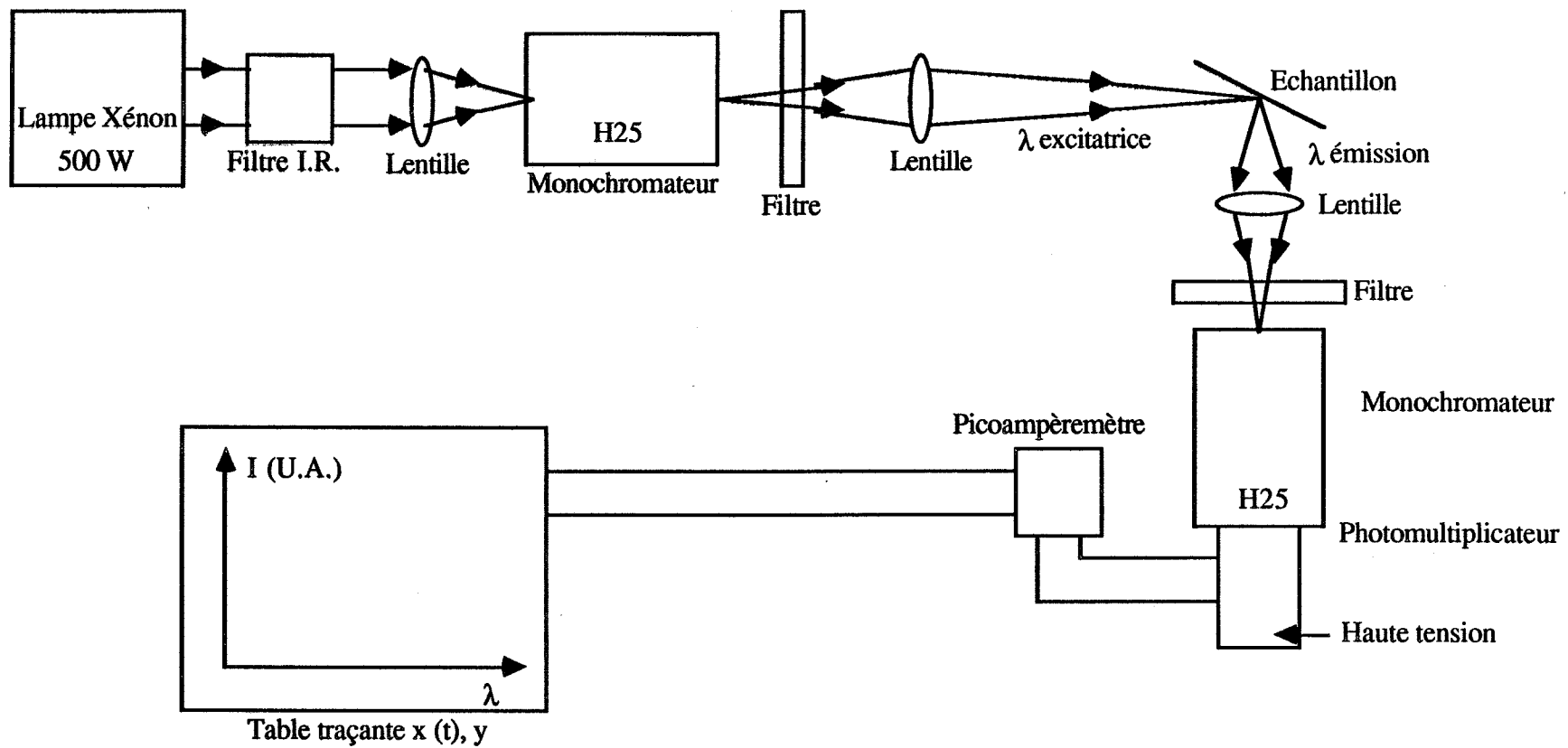
D'une façon générale, les spectres sont obtenus à la température ambiante.

## **II.3 Thermoluminescence**

Lors de ce travail, nous avons utilisé deux types de montages complémentaires dans la plage de température étudiée.

### **II.3.1 Thermoluminescence basse température**

Le premier a été conçu par LAPRAZ (1980) et IACCONI (1979). Son domaine d'investigation s'étend de  $-196^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$ . Cet appareillage se compose d'un four placé dans une enceinte sous vide secondaire ( $10^{-3}$  Pa), d'un double système d'irradiation et enfin d'un système de détection.



**Figure 3 : schéma de principe du montage : excitation - fluorescence optique**

- La platine chauffante et son unité de programmation associée permettent de réguler la montée en température de façon linéaire ceci pour des vitesses comprises entre 0,1 et 2°C/s. La vitesse adoptée est de 0,5°C/s (Figure 4).
- Une simple rotation du dispositif chauffant et de son support permet d'irradier le produit, soit par une lampe à ultraviolet basse pression de mercure, soit par un faisceau RX issu d'un tube à anticathode de tungstène alimenté sous 45 kV.
- Suivant le domaine de longueur d'onde à observer, deux photomultiplicateurs peuvent être utilisés. Associés à un picoampèremètre, ils constituent le système de détection. Les caractéristiques des deux photomultiplicateurs sont les suivantes :
  - . R.T.C. - UVP 150 de réponse spectrale S13, de domaine d'investigation : 200 à 600 nm.
  - . R.T.C. - XP 1017 de réponse spectrale S20R et de domaine d'investigation : 300 à 800 nm.

Afin de diminuer le bruit de fond et le courant d'obscurité des photomultiplicateurs, la température de la photocathode est abaissée à - 20°C par des dispositifs à effet Peltier.

Un tiroir rotatif pouvant contenir huit filtres, placé entre le four et le photomultiplicateur permet de réaliser l'étude spectrale des pics de thermoluminescence.

Les filtres utilisés sont des filtres interférentiels M.T.O. ou Balzers d'une largeur de bande comprise entre 10 et 20 nm, de transmission de 30 à 50 %. L'ensemble des filtres permet de balayer le domaine spectral de 250 à 800 nm.

Enfin, un groupe de pompage composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre un vide secondaire de  $10^{-3}$  Pa dans l'enceinte.

### **Protocole opératoire :**

La poudre (environ 2 mg) est mise en suspension dans un cylindre contenant 5 cm<sup>3</sup> d'acétone. L'évaporation du liquide permet un dépôt très adhérent du produit sur une coupelle en aluminium placée au fond du cylindre.

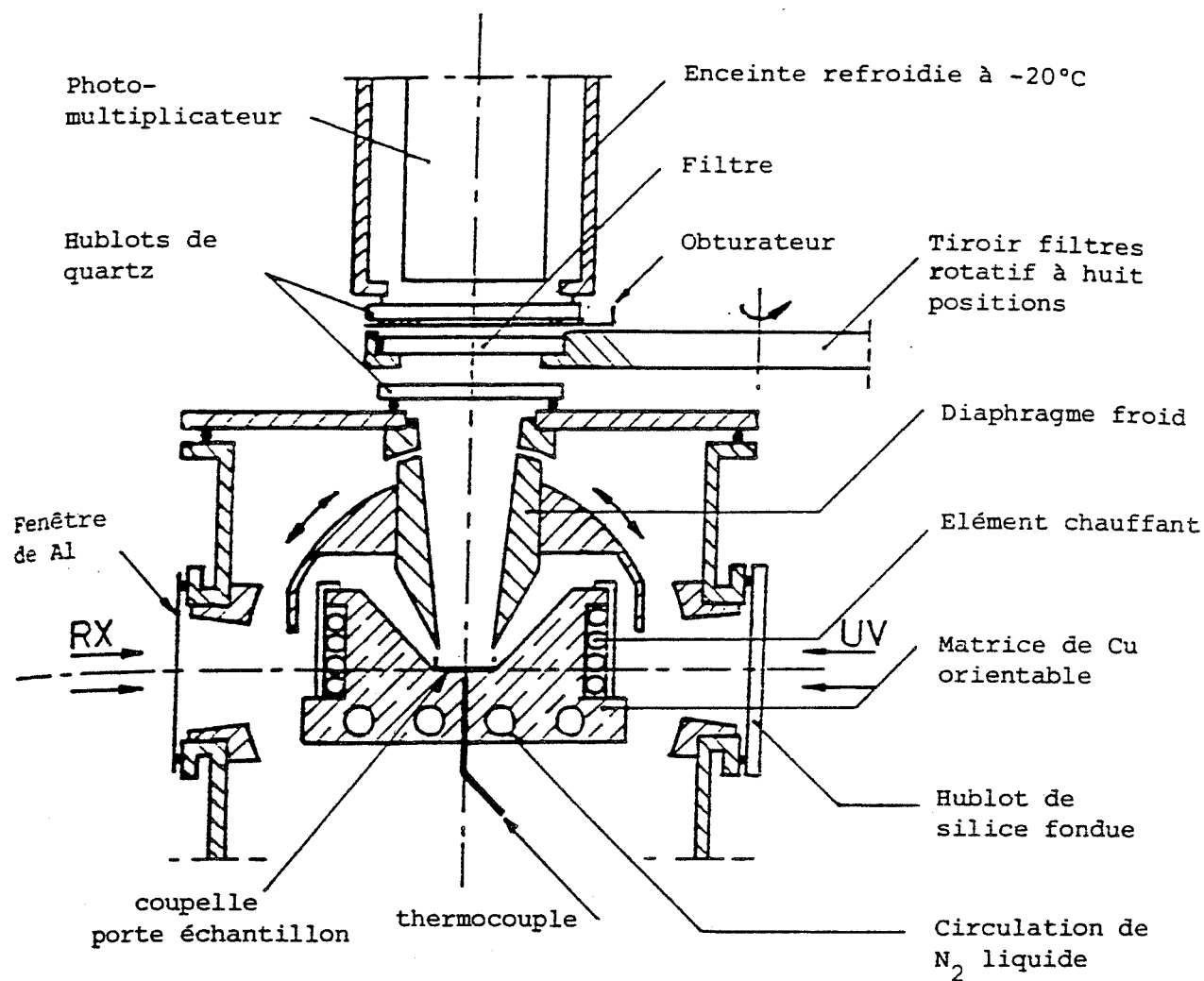
Par pesées successives, nous déterminons la masse de produit réellement sur la coupelle, avant et éventuellement après la manipulation. Cette masse permet de corriger l'intensité des pics de T.L. pour obtenir une analyse quantitative.

Après avoir fait le vide, la tribothermoluminescence (TTL) est enregistrée jusqu'à 300°C.

Refroidie à la température de l'azote liquide, le produit est alors irradié pendant une durée déterminée.

Un temps d'obscurité est alors respecté, il permet le déclin de la phosphorescence.

La détection de la thermoluminescence peut alors débuter.



**Figure 4 : schéma de principe de la cellule chauffante**

**(77 à 550 K)**

**( $-196^{\circ}\text{C}$  à  $280^{\circ}\text{C}$ )**

### II.3.2 Thermoluminescence haute température

Le second type d'appareillage développé dans notre laboratoire par ORLANS (1987) couvre un domaine de température de 20 à 600°C.

Cet appareillage se compose :

- d'un four et de son programmeur "Digitec". La vitesse de montée en température peut être sélectionnée entre 0,5 et 3°C/s.
- d'un dispositif d'irradiation formé d'une lampe à décharge de mercure basse pression ORIEL 6036 alimentée par une source haute tension ORIEL 6047.
- d'un système de détection constitué de deux photomultiplicateurs facilement interchangeables, de domaines spectraux complémentaires :
  - . E.M.I. 6094S de réponse spectrale S13 et d'un domaine d'investigation : 300-600 nm, alimenté sous 1,1 KV.
  - . E.M.I. 13258 dont la réponse spectrale S20 s'étend de 200 à 800 nm, alimenté sous 1050 V.

La haute tension est fournie par une alimentation E.M.I. type P.M. 25A. Le signal du photomultiplicateur est amplifié par un picoampèremètre Keithley 414S.

La température du four mesurée par un thermocouple chromel-alumel, ainsi que la valeur du picoampèremètre correspondant au signal lumineux sont recueillis par un microordinateur HP 86 B.

Le traitement informatique de ces données permet de déterminer l'aire de chaque pic, leur intensité maximale, la température du pic ainsi que la contribution de chacun des pics sur le signal global.

La figure 5 donne un exemple de traitement d'un thermogramme de TL.

#### Protocole opératoire :

- 60 mg de produit sont déposés avec de l'acétone sur des coupelles d'acier inoxydable.
- Après évaporation de l'acétone, un premier chauffage à 1°C/s permet de détecter la TTL.
- De retour à la température ambiante, le produit est irradié 5 minutes. La TL est observée après un temps d'obscurité de 5 minutes.

## **II.4 Emission exoélectronique thermostimulée EETS**

### **II.4.1 Généralités**

Les théories se rapportant aux phénomènes d'exoémission peuvent être classées en deux catégories :

- les modèles dit de "volume" faisant intervenir un volume proche de la surface
- les modèles de "surface" qui ne prennent en compte que l'interface solide-gaz.

#### **II.4.1.1 Les modèles de volume**

Ils sont fondés sur la théorie des bandes d'énergie et considèrent que la libération d'exoélectrons est consécutive à des transferts d'électrons depuis des centres pièges.

Sur cette base trois grands modèles ont été élaborés :

##### **a) Le modèle d'émission thermoionique (HOLZAPFEL 1977) :**

Ce modèle est directement relié aux théories de la thermoluminescence.

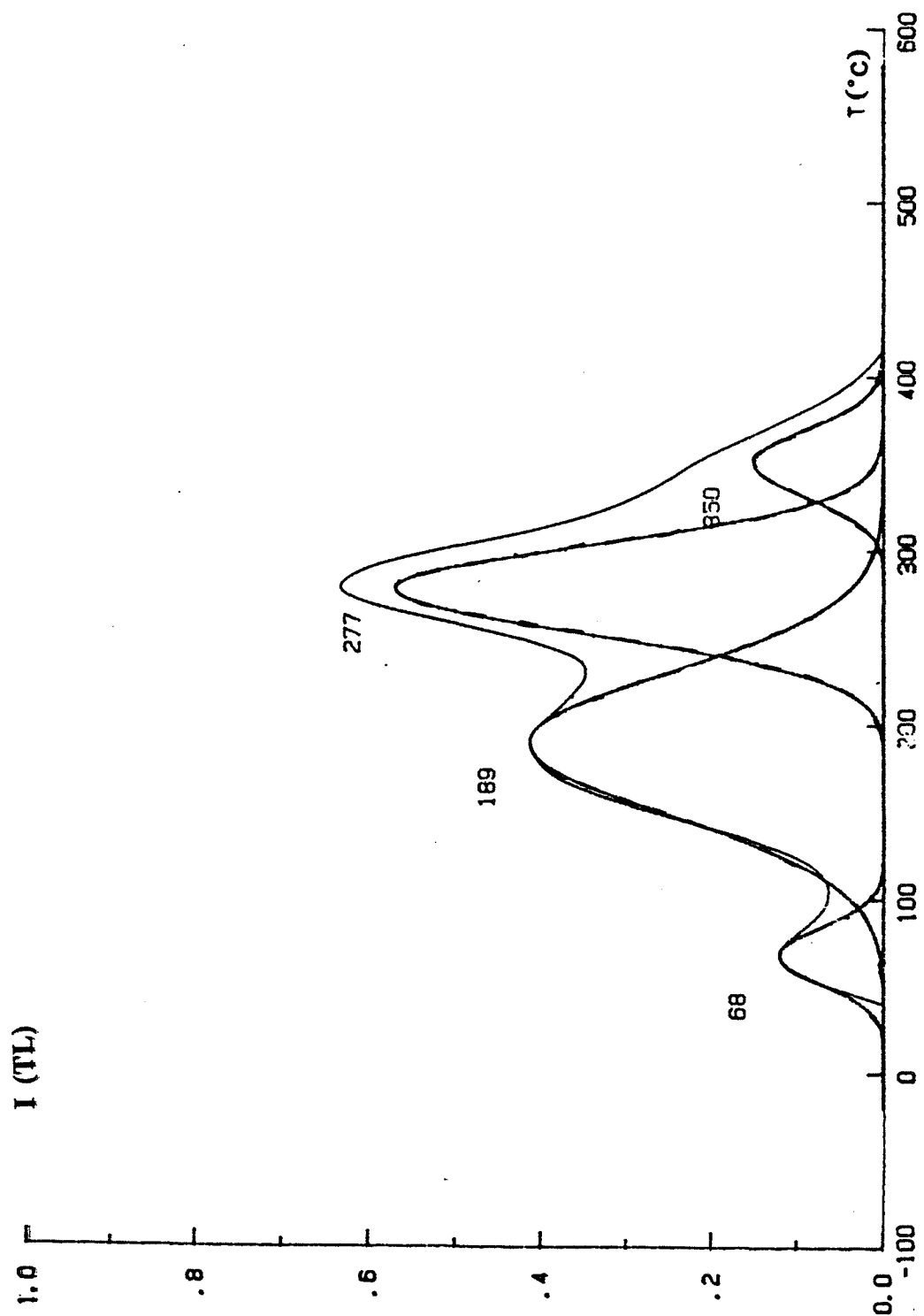
Les électrons dépiégés transitent par la bande de conduction et ont alors trois possibilités :

- ils sont repiégés,
- ils se recombinent avec des centres luminogènes pour donner naissance aux phénomènes de luminescence (BOHUN 1970, PETEL 1973),
- ils sont arrachés du cristal par une anode et sont appelés exoélectrons.

Ce modèle est le plus simple.

##### **b) Le modèle Auger :**

La composition énergétique des exoélectrons serait, d'après TOLPYGO (1966) régie par la recombinaison d'un trou avec un électron piégé. Ce modèle suppose une grande concentration de pièges, ce qui n'est pas le cas pour la plupart des produits étudiés en EETS (BICHEVIN et KAMBRE 1969).



**Figure 5 : exemple d'un traitement de thermogramme de thermoluminescence d'une alumine non dopée**



#### **c) Le modèle de charge d'espace :**

Ce modèle élaboré par DRENCKHAN (1970) fait intervenir l'apparition d'une charge d'espace créée par bombardement avec des électrons sur la surface d'un isolant. Ce champ électrique serait alors suffisant pour accélérer les électrons dépiégés.

#### **II.4.1.2 Modèle de surface**

En constatant des similitudes de cinétique ainsi qu'une coïncidence de maxima entre la thermodésorption et l'EETS, KRYLOVA (1976) a mis au point une théorie considérant que l'exoémission serait liée à un processus de recombinaison d'espèces chimiques, notamment de l'eau, adsorbées à la surface du solide (HUSTER 1976, SUJAK 1976).

En résumé, quel que soit le processus mis en jeu, tous les modèles s'accordent sur le fait que l'exoémission est un phénomène de surface (de l'ordre de 10 nm) (HOLZAPFEL 1969, GAMMAGE 1976).

Cette propriété s'avère intéressante en dosimétrie des rayons peu pénétrants (rayons  $\beta$ , rayons X mous...) car la dose mesurée correspondrait à la dose réellement absorbée par la peau (TANVEZ 1982).

La terminologie utilisée pour l'émission exoélectronique est sensiblement identique à celle de la luminescence.

L'émission exoélectronique stimulée thermiquement d'un produit n'ayant pas été irradié au préalable est appelée par abus de langage triboémission (TE). Le terme exact devrait être triboémission exoélectronique thermostimulée.

De même que pour la tribothermoluminescence, la triboémission témoigne du passé du matériau : irradiation naturelle, stimulation mécanique...

Nous réserverons le terme EETS au phénomène d'émission exoélectronique observé après irradiation au laboratoire.

De même que pour la thermoluminescence, cette irradiation est réalisée par une onde électromagnétique ou corpusculaire (UV, X,  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ , ions...).

#### **II.4.2 L'appareillage**

L'appareillage que nous utilisons au laboratoire a été mis au point par PETEL (1976) puis HUGO (1982). Il est très utilisé pour la dosimétrie des rayonnements et se compose de deux parties principales :

- le compteur d'exoélectrons et son électronique associée

- le four et le programmeur de température.

Le compteur est constitué d'une anode : fil d'or disposé perpendiculairement à la surface de l'échantillon, porté à un potentiel de 4100 volts. Le courant électrique reçu par l'anode est amplifié puis discriminé afin d'obtenir un nombre proportionnel au nombre d'électrons effectivement reçus. Les mesures sont réalisées sous balayage de méthane.

Le four est identique à celui utilisé en thermoluminescence. Le domaine d'investigation de cet appareillage s'étend de 20 à 700°C.

Les signaux analogiques, correspondant à la température de l'échantillon et à la fréquence d'exoélectrons collectés par l'anode, sont digitalisés puis stockés dans un microordinateur. Le traitement des données est sensiblement identique à celui effectué pour la thermoluminescence.

L'irradiation des échantillons est effectuée par deux sources  $\beta$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) d'activités différentes.

La source la plus faible d'une activité de 0,35 mCi est positionnée à 5 mm de l'échantillon, la seconde d'une activité de 4,5 mCi se situe à 24 mm de l'échantillon.

### **Le protocole opératoire :**

La préparation de l'échantillon est identique à celle de la thermoluminescence. Cependant, dans le cas de l'E.E.T.S., la masse de produit déposé sur la coupelle importe peu. La surface de poudre vue par l'anode est identique quelle que soit la masse de produit déposé. Toutefois, un dépôt trop épais est peu adhérent et risque d'avoir une légère influence sur la position des pics.

En raison de la faible conductivité électrique de nos poudres, il s'est avéré nécessaire de mélanger du graphite au produit. Cet ajout de graphite peut induire lors de très fortes irradiations, l'apparition de pics supplémentaires (LAPRAZ 1983). Cependant les irradiations effectuées lors de cette étude n'ont jamais atteint ce niveau.

Une première montée en température à raison de 2°C/s jusqu'à 700°C permet de détecter la triboémission (TE).

Le produit est ensuite irradié à la température ambiante. La dose est choisie pour rester dans la zone linéaire du compteur : la réponse ne doit pas se confondre avec le bruit de fond ou saturer le compteur.

#### *Remarque :*

La vitesse de montée en température que nous avons sélectionnée est de 2°C/s. Pour des raisons d'homogénéité, il eut été préférable d'utiliser la même rampe que celle de la thermoluminescence, à savoir 1°C/s. Cependant, le méthane en circulation dans le compteur subit un cracking à haute température et fragilise la résistance en platine du four. Avec une vitesse de montée en température de 2°C/s, le four est donc moins sollicité puisqu'il reste moins longtemps à haute température que si la rampe est de 1°C/s. Une étude de l'influence de ce facteur a montré que les pics sont décalés vers les hautes températures d'environ 20°C.

## II.5 Thermodésorption

Les techniques expérimentales que nous avons présenté jusqu'alors concernent les défauts de plus en plus proches de la surface : de la fluorescence-excitation à l'EETS.

L'analyse par thermodésorption est quant à elle une méthode de caractérisation de la surface par détection des espèces qui y sont chimisorbées. En effet, plusieurs études réalisées dans notre laboratoire ont, par cette méthode, caractérisé des poudres d'aluminium (GUILLEMIN 1984), le dioxyde d'étain (BUI 1985) voir même les mécanismes réactionnels dans les systèmes  $O_2/NiO$  (LE THIESSE 1985). PIJOLAT (1986) a montré l'influence de l'adsorption des gaz sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain.

L'appareillage (Figure 6) que nous avons utilisé a été mis au point au laboratoire et se compose :

- d'une enceinte réactionnelle : tube en quartz et d'un four
- d'un double groupe de pompage :
  - le premier permet le dégazage dans l'enceinte afin de réguler la pression avant de mettre l'échantillon en communication avec le détecteur.
  - le second maintient en permanence un vide suffisant dans la tête de mesure du spectromètre de masse et évacue les molécules de gaz désorbées au cours du chauffage après leur mesure par le détecteur.Ces deux groupes de vide sont identiques et chacun composés d'une pompe turbomoléculaire Balzers et d'une pompe primaire à palettes. Ils permettent d'atteindre un vide de  $10^{-4}$  Pa dans l'enceinte et de  $10^{-6}$  Pa dans le détecteur.
- d'un spectromètre de masse Balzers QMG 111 A. Cet appareil se compose de trois parties :
  - d'une cathode chaude à filament de Rhénium qui émet des électrons par effet thermoélectrique. Cette source ionise et fragmente les molécules pénétrant dans le détecteur. La proportion des molécules ionisée est fonction essentiellement de la pression et du type de gaz dans l'enceinte, du potentiel d'ionisation et de l'énergie de dissociation de la molécule. Ainsi, les ions positifs créés à partir de la molécule  $AB_2$  sont  $AB_2^+$  mais aussi  $AB_2^{2+}$ ,  $AB^+$ ,  $A^+$ ,  $B_2^+$ ... . Les ions sont accélérés à l'aide d'une tension (- 2 à - 8 V) pour se diriger vers l'analyseur.
  - d'un analyseur quadrupole : deux paires d'électrodes sur lesquelles sont appliquées une tension résultant d'une tension continue et d'une tension alternative de fréquence élevée. Ainsi, les ions traversant le quadrupole sont animés d'un mouvement oscillatoire et seuls les ions de masse  $m$  et de charge  $e$  sortiront de ce filtre.
  - d'un détecteur : c'est un multiplicateur d'électrons secondaires (M.E.S.). Il est constitué de 17 dynodes en cuivre-beryllium. Les ions issus du filtre

quadrupolaire sont collectés par la première dynode et donnent naissance à un courant électrique amplifié par le M.E.S.

La sensibilité et le gain de cet appareil sont fonction de la tension de polarisation appliquée aux dynodes (de 1 à 3 kV). Pour une tension de 3 kV, le gain est de l'ordre de  $10^5$ , la sensibilité de  $10^{-6}$  A/Pa. La plus petite tension partielle décelable par l'appareillage est de  $10^{-11}$  Pa.

### **Protocole opératoire :**

Etant donné la faible surface spécifique de nos poudres, comme nous le verrons ultérieurement, la masse de poudre (30 mg) introduite dans le réacteur est importante, pour ce type d'appareillage.

Deux heures de dégazage sont nécessaires pour atteindre une pression satisfaisante dans le réacteur.

Le filament de la source d'ionisation est chauffé sous vide trente minutes avant le début de la manipulation.

L'échantillon est ensuite chauffé de la température ambiante à  $800^{\circ}\text{C}$  à raison de  $15^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ .

Les masses observées sont :

2 :  $\text{H}_2$  ; 18 :  $\text{H}_2\text{O}$  ; 28 :  $\text{N}_2\text{-CO}$  ; 32 :  $\text{O}_2$  ; 44 :  $\text{CO}_2$  ; 48 :  $\text{SO}$  ; 64 :  $\text{SO}_2$ .

Les courbes obtenues représentent une intensité de courant proportionnelle à la pression du gaz détecté, en fonction de la température.

## **II.6 Analyses par diffraction des rayons X**

La recherche de phase d'une part la mesure des microdistorsions et de la taille du cristal d'autre part sont effectuées et par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre "Siemens D 501" équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un compteur linéaire "Elphyse". L'ensemble est couplé à un calculateur PDP 11/23 permettant le pilotage de l'installation, le stockage ainsi que le traitement des données (Figure 7).

### **II.6.1 Analyse de phase**

La nature des phases en présence est mise en évidence par l'étude des diffractogrammes de poudres.

La connaissance du système cristallin des produits et la mesure des distances interréticulaires permettent de déterminer les paramètres de la maille cristallographique.

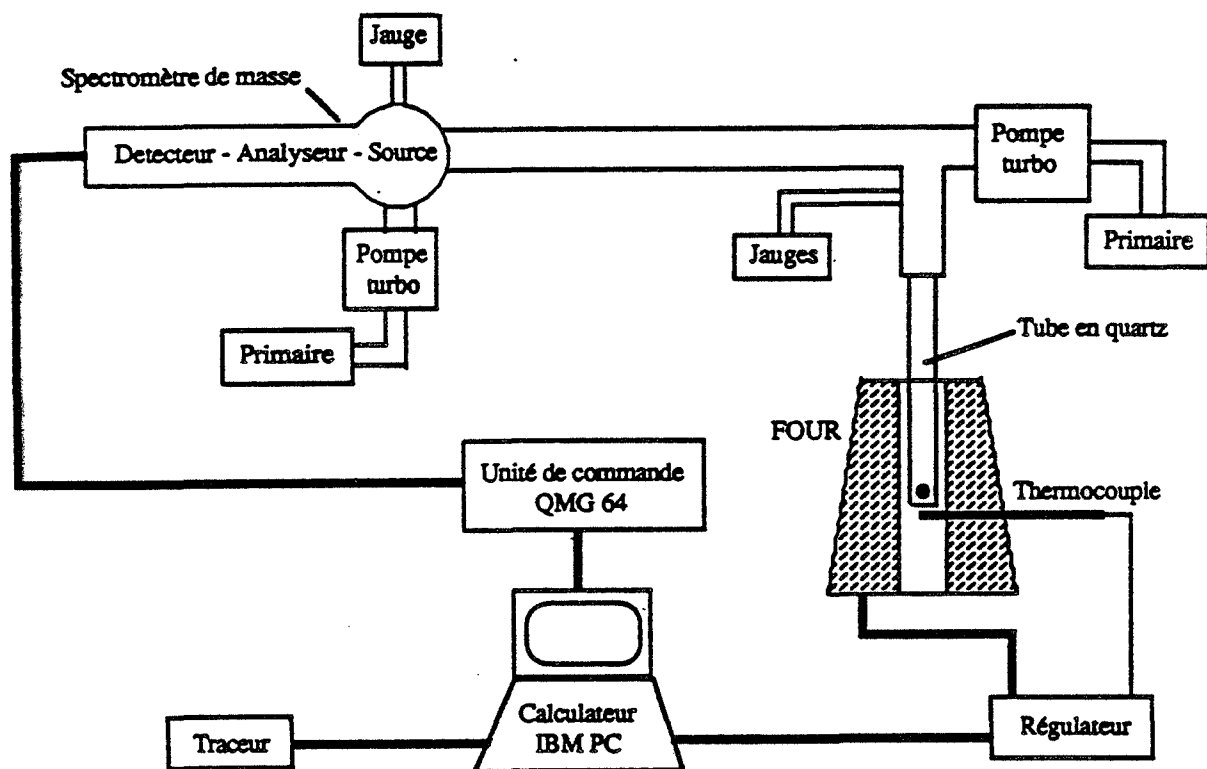
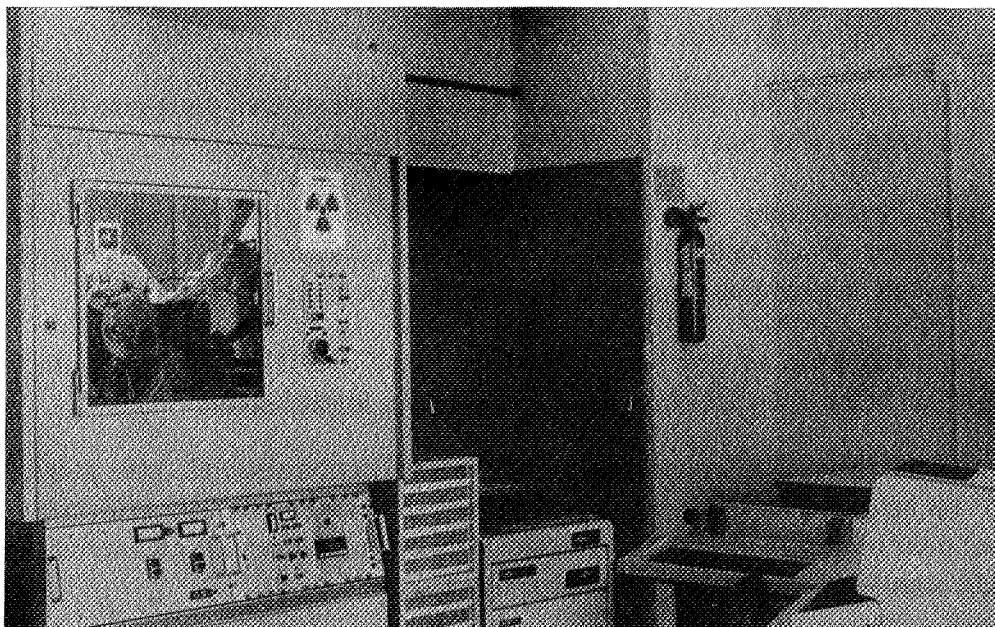


Figure 6 : schéma de l'installation de thermodésorption



**Figure 7 : diffractomètre automatisé**

## II.6.2 Etude de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X

Dans un système parfait, la forme d'un pic de diffraction d'un solide cristallisé devrait suivre une fonction de Dirac. Dans la pratique, il en est autrement. En effet, de nombreuses imperfections provoquent un élargissement des pics de diffraction.

Ces imperfections ont deux origines :

- instrumentales tout d'abord : les rayons X incidents ne sont pas monochromatiques et leur section n'est pas ponctuelle
- physiques ensuite : le produit peut présenter des microdistorsions qui déforment la structure cristalline du produit. La finesse des monodomaines de diffraction implique que l'on ne peut plus considérer le réseau comme étant infini.

La méthode mise au point au laboratoire par TURPIN (1985) puis améliorée par ORLANS (1987) discrimine les effets de chacune de ces imperfections.

Pour déterminer l'influence des imperfections instrumentales, une poudre appelée "standard" est préparée. La taille des cristallites de cette poudre doit être suffisante (de l'ordre du micron) pour ne pas engendrer un effet d'élargissement des raies. Les microdistorsions de cette poudre sont éliminées par des traitements thermiques.

L'étude de la forme des pics engendrée par ce standard permet d'évaluer l'importance des imperfections instrumentales.

De plus, des études ont montré que les microdistorsions influent sur la partie centrale du pic, tandis que la taille des cristallites modifie l'extrémité des raies. (HALDER et WAGNER 1966).

A partir des hypothèses de KEIJSER et al (1982) ont élaboré des méthodes de calcul permettant de dissocier les influences respectives de ces deux facteurs. Ainsi, par traitement mathématique, il est possible d'obtenir une valeur relative des microdistorsions et de la taille des monodomaines de diffraction.

### Préparation du standard :

Il est préparé à partir de la poudre initiale avant broyage.

Le traitement thermique permettant d'éliminer les microdistorsions est le suivant :

- chauffage à 800°C en 6 h
- palier à 800°C pendant 3 h
- très lente descente en température jusqu'à 20°C en 12 h.

L'étude a été réalisée sur le pic de diffraction relatif au plan 024 ( $d_{hkl} = 0,174$  nm).

### **III. Analyse morphologique et structurale**

Nous exposons maintenant les techniques nous permettant d'étudier la morphologie et la structure des produits.

La microscopie électronique à balayage ou en transmission permet l'observation des solides. Les mesures de surface spécifique et la répartition granulométrique caractérisent les poudres dans leur ensemble.

#### **III.1 Microscopie électronique à balayage**

Cette observation permet d'apprécier qualitativement la morphologie des solides à l'état massif ou à l'état de poudre.

Le microscope à balayage utilisé est du type "Jeol JSM 840". Le solide fixé sur un support est ensuite métallisé à l'or à l'aide d'un évaporateur sous vide (~180 V).

#### **III.2 Microscopie électronique en transmission**

Cette technique s'applique à des solides d'épaisseur très faible. Elle est utilisée dans notre cas pour des grains très fins.

La microscopie électronique en transmission étant moins usuelle que la microscopie électronique à balayage, nous nous proposons d'en présenter brièvement son principe.

Quand un faisceau d'électron rencontre un cristal, il donne naissance à un faisceau transmis et à un certain nombre de faisceaux diffractés par les plans du cristal en position de BRAGG. Les faisceaux transmis et diffractés sont focalisés et ils forment un diagramme de diffraction. Si, dans ce plan, nous plaçons un diaphragme, nous pouvons occulter l'ensemble des faisceaux diffractés. Nous obtenons ainsi, dans le plan de l'objectif une variation de l'intensité transmise donnant naissance à une image en champ clair. Cependant, nous pouvons également incliner le canon à électrons de façon à ce que le faisceau diffracté soit parallèle à l'axe optique. Nous obtenons dans le plan image de l'objectif une variation de l'intensité diffractée d'un angle  $2\theta$  donnant naissance à une image en champ sombre.

Les échantillons ont été préparés et observés simultanément à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et à l'Université de Toulon.

Quelque soit l'appareillage utilisé, la méthode de préparation des échantillons est identique.

La poudre à examiner, en suspension dans du chloroforme est d'abord désagrégée dans une cuve à ultrasons pendant 15 minutes. Afin d'éliminer les plus grosses particules la suspension est laissée au repos durant 30 minutes.



Nous avons conservé, tout au long de cette étude, une durée de sédimentation constante afin de pouvoir comparer la granulométrie de nos échantillons.

Les particules sont ensuite déposées par pipetage sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.

L'ensemble est introduit dans le microscope.

### **III.3 Mesure des surfaces spécifiques - Méthode B.E.T.**

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées à l'aide d'un appareil "Micromeritics 2100 E" dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode d'absorption successive de gaz en multicouche à basse température (Méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER).

L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium et les mesures de surface, par adsorption d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique (- 196°C).

La masse de poudre introduite dans la cellule de mesure est de 200 mg environ, que l'on fait préalablement dégazer à 250°C pendant 12 heures.

### **III.4 Granulométrie laser**

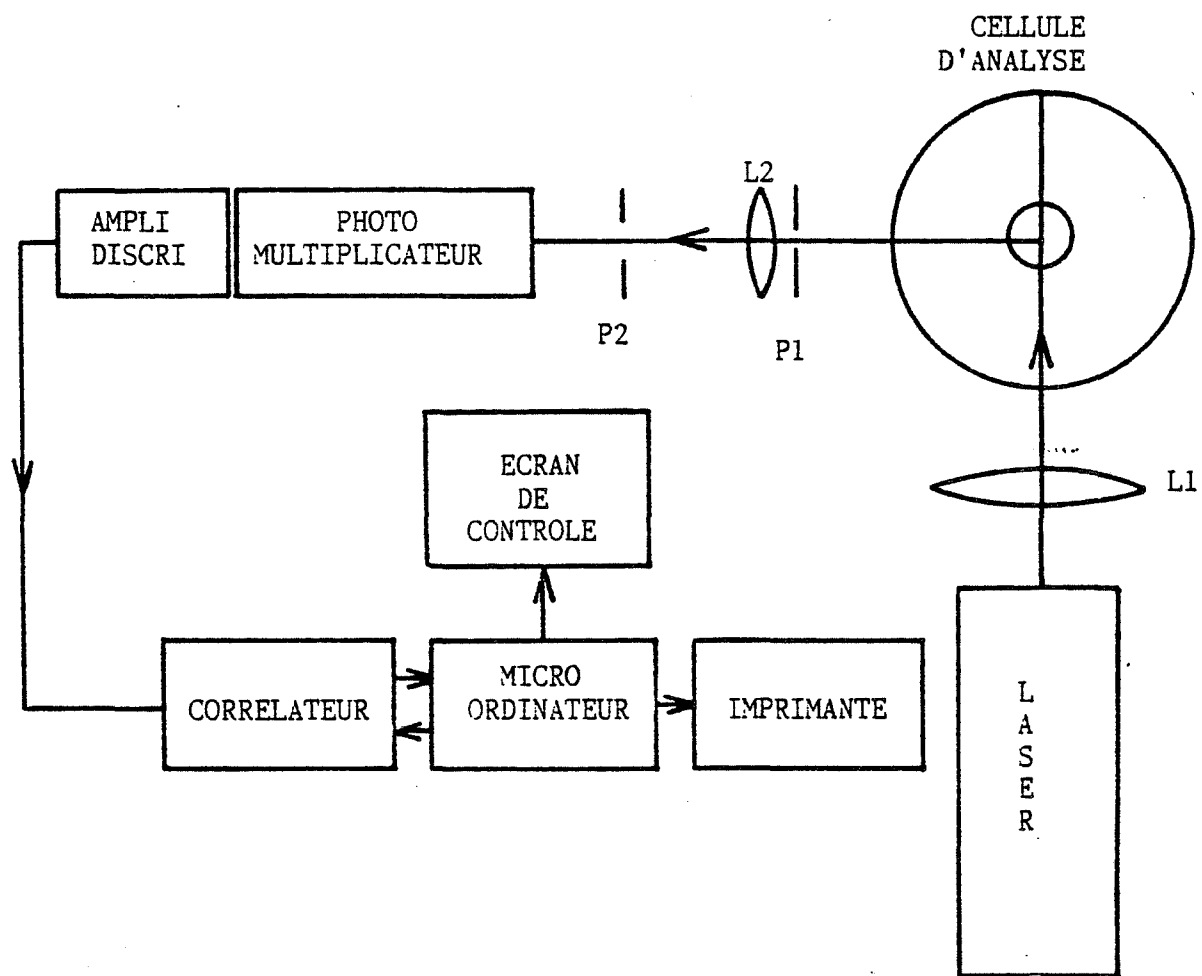
Les mesures granulométriques ont été effectuées par un granulomètre laser "Malvern 2200/3300".

Son principe de fonctionnement est basé sur la diffusion d'un faisceau monochromatique de lumière cohérente par une suspension de poudre (Figure 8).

L'appareillage se compose de quatre parties :

- le faisceau de lumière cohérente et monochromatique est produit par un laser hélium-néon de longueur d'onde  $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$
- la cellule de mesure dans laquelle la poudre est mise en suspension dans de l'éthanol. Un agitateur magnétique afin d'homogénéiser la suspension en continu
- le système de détecteurs photoélectriques qui recueille le faisceau diffracté
- l'acquisition et le traitement des données sont effectués à l'aide d'un microordinateur.

La résolution de l'appareillage s'étend de 2 à 190  $\mu\text{m}$ .



**Figure 8 : schéma du microgranulomètre**

## BIBLIOGRAPHIE

BICHEVIN V. et KAMBRE H.  
Phys. Stat. Sol., (1969), 31, 493.

BOHUN A.  
3rd Proc. Int. Symp. on Exoelectron Emission  
BRAUNSCHEIG / GERMANY (W) PTB MIH 80, (1970), n° 5, 320.

BUI  
Thèse Docteur - Ingénieur, Saint-Etienne, 1985.

DEKEIJSER TH.H., LANGFORD J.I., MITTEMEIJER E.J. et VOGELS A.B.P.  
J. Appl. Cryst., 1982, 15, 308.

DRENCKHAN J., GROSS H. et GLAEFEKE H.  
Phys. Stat. Sol., (1970), 2, K 51.

GAMMAGE R.B. et THORNGATE J.H.  
5th Proc. Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry.  
1976, 82.

GUILLEMIN  
Thèse Docteur - 3ème cycle, Saint-Etienne, 1984.

HALDER N.C., WAGNER C.N.J.  
Advance in X-Ray Analysis, ed. by MALLET, Fay and MUELLER, (1966), 2, 91.

HOLZAPFEL G.  
Phys. Stat. Sol., (1969), 33, 235.

HOLZAPFEL G.  
5th Proc. Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry  
OZVIKOV / S.S.S.R., (1976), 1, 19.

HOLZAPFEL G.  
Communication personnelle ; soumise à Acta Universatis  
WRATISLAVIENSIS, (1977).

HUGO J.F.  
Thèse Docteur - Ingénieur, Saint-Etienne, 1982.

HUSTER E., MULLER-WIRTH W. et SCHLENK W.  
5th Proc. Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry  
OZVIKOV / C.S.S.R., (1976), 22, 171.

IACCONI P.

Etude et interprétation des propriétés thermoluminescentes des zircons  $\text{ZrSiO}_4$  et  $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_{1-x}\text{OH}_{4x}$  dopés par des éléments trivalents de la série des lanthanides rôle du groupement hydroxyl et des inclusions de  $\text{ZrO}_2$ .

Thèse présentée à l'Université de Nice le 15 mai 1979, 177 pages ; n° d'ordre 157.

KRYLOVA I.V.

5th Proc. Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry

ZVIKOV, (1976), 4, 40.

LAPRAZ D.

Etude des propriétés thermoluminescentes des apatites  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl} \text{ ou } \text{F})$ , et de la calcite,  $\text{CaCO}_3$  ; Importance des groupements oxygènes et de l'activateur  $\text{Mn}^{2+}$ .

Thèse présentée à l'Université de Nice le 3 décembre 1980, 292 pages ; n° d'ordre 188.

LAPRAZ D., IACCONI P., KELLER P. et BARTHE J.

On the Exoemissive Properties of graphite, Rad. Prot. Dosim., 4, n° 3-4, (1983), p. 151-153.

LETHIESSE J.C.

Thèse Docteur ès Sciences Physiques, Saint-Etienne, 1985.

ORLANS P.

Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoide Alumine-Zircone.

Thèse présentée à l'I.N.P.G. E.M.S.E. le 30 septembre 1987, 127 pages ; n° d'ordre 12CD.

PETEL M. et HOLZAPFEL G.

4th Proc. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry

LIBLICE, (1973), 252.

PETEL M.

Thèse d'Université, Toulouse, 1976.

PIJOLAT C.

Thèse Docteur ès Sciences Physiques, Saint-Etienne, 1986.

SUJAK B. et LESZ J.

5th Proc. Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry

OZVIKOV, (1976), 7, 66.

TANVEZ L.

Thèse Docteur - 3ème cycle, Toulouse, 29 novembre 1982.

TOLPYGO E.I., TOLPYGO K.B. et SEJNKMAN M.K.

Izv. Akad. J.Nauk. SSSR, (1966), 30, 1091.

TURPIN D.

Thèse de Docteur - Ingénieur, Saint-Etienne, 1985.







# **CHAPITRE 4 :**

## **CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ALUMINES $\alpha$**

### **I. Introduction**

La caractérisation physico-chimique se déroule en deux étapes :

- La détermination des paramètres structuraux et géométriques par la diffraction des rayons X, l'analyse granulométrique, la microscopie électronique à balayage et en transmission.
- L'étude des propriétés superficielles par thermodésorption et la détection des défauts par fluorescence, excitation optique, thermoluminescence et émission exoélectronique thermostimulée.

Nous avons sélectionné la tranche granulométrique comprise entre 80 et 20 microns.

### **II. Paramètres structuraux et géométriques**

#### **II.1 Diffraction des rayons X - Analyse de phase**

La diffraction des rayons X permet la détection des phases ainsi que la détermination des paramètres cristallins.

L'examen des diffractogrammes met en évidence l'excellente cristallisation des poudres issues d'un monocristal d'alumine  $\alpha$  (rapport signal/bruit de fond important et faible élargissement des raies) (Figure 1).

Nous n'avons pas détecté de phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\alpha$ , même dans les solides les plus dopés (12000 ppm).

Le seuil de détection de cette technique étant fonction de la nature des solides analysés, il n'est pas possible de conclure de façon certaine à l'absence ou à la présence de cette phase.

Cependant la couleur des monocristaux d'alumine varie de l'incolore au rouge très prononcé mais n'atteint jamais la couleur brun-vert due à la présence d'oxyde de chrome qui



n'apparaît que pour des teneurs supérieures à 3 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce résultat est en accord avec le diagramme des phases ci-contre (Figure 2).

Compte tenu des faibles taux de dopage et de l'incertitude sur les essais, il ne nous a pas été possible de suivre l'évolution des paramètres cristallins avec la teneur en chrome (loi de Vegard).

## II.2 Détermination des aires spécifiques - Méthode B.E.T.

La surface spécifique d'une poudre correspond à la surface développée (S) par unité de masse (M).

La formule (IV.1) permet d'estimer la surface spécifique  $S_p$  d'une poudre de masse volumique  $\rho$ , de grains sphériques non poreux de diamètre D.

$$(IV.1) \quad S_p = \frac{S}{M} = \frac{\pi D^2}{\rho \frac{\pi}{6} D^3} = \frac{6}{\rho D} \quad \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 3,93 \text{ g/cm}^3$$

Ainsi la surface spécifique d'une poudre de granulométrie comprise entre 80 à 20  $\mu\text{m}$  peut être estimée comprise entre 0,02 et 0,08  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Aussi, les essais de mesure de surface spécifique au moyen de l'appareil disponible au laboratoire n'ont pas pu être effectués, son domaine d'investigation étant compris entre 3 et 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

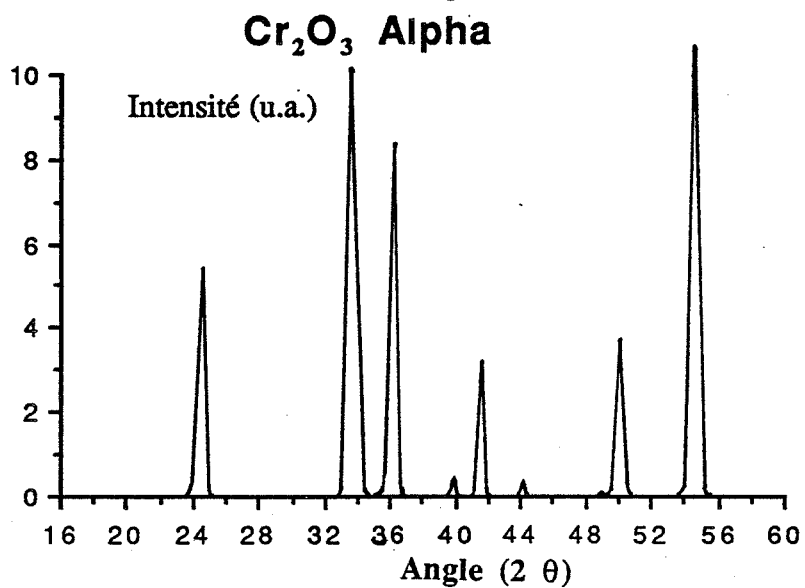
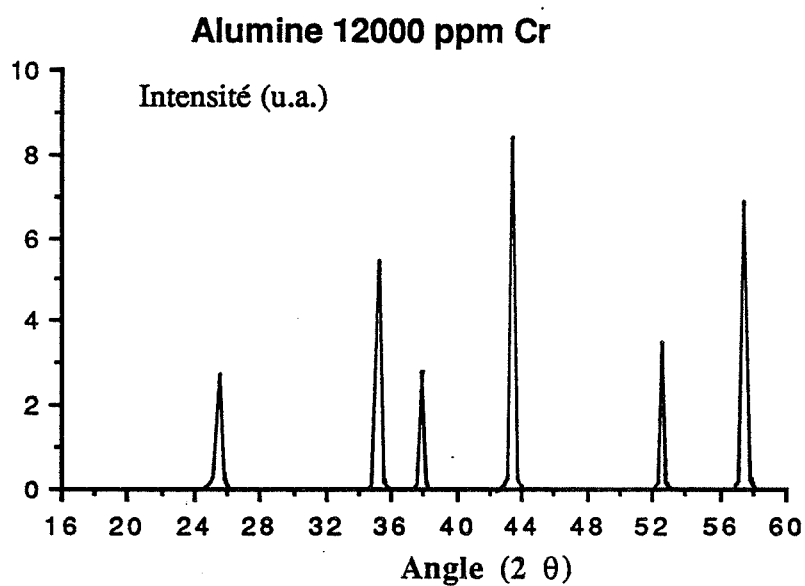
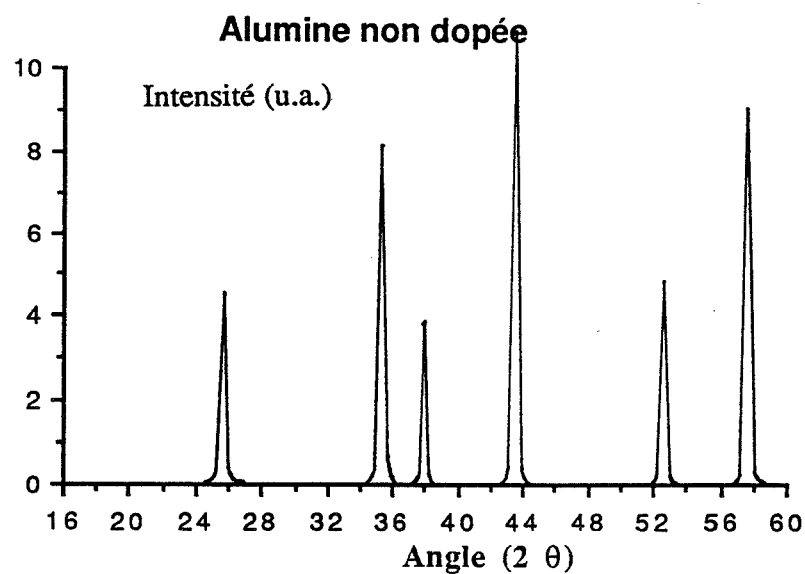
C'est pourquoi, nous avons choisi l'analyse de la répartition granulométrique pour caractériser ces poudres.

## II.3 Granulométrie

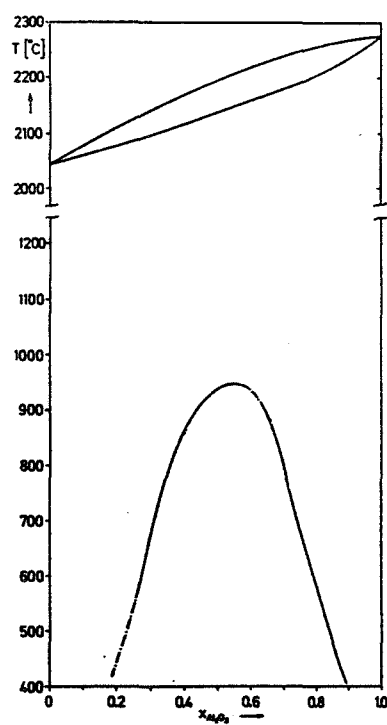
L'analyse de la répartition granulométrique révèle un diamètre moyen des poudres de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

Bien que les produits aient été tamisés à 80  $\mu\text{m}$ , les courbes granulométriques indiquent que 15 % de matière ont une granulométrie comprise entre 190 et 87  $\mu\text{m}$  (Figure 3). Cela peut s'expliquer par la forme aciculaire des grains constituant la poudre. Ceux-ci passent au travers des mailles du tamis et sont observés statistiquement plus gros par le granulomètre. Cette explication sera confirmée ultérieurement par l'étude en microscopie électronique à balayage.

Dans la mesure où l'on observe une tranche granulométrique (20 - 80  $\mu\text{m}$ ), il est difficile de déceler des différences dans la répartition granulométrique en fonction du taux de dopage.



**Figure 1 : spectre de diffraction des rayons X**



**Figure 2 : diagramme de phase du système  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 1000 bar d'après Roy et Barks**

## II.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la morphologie des grains qui constituent les poudres.

Des poudres de différentes teneurs ont été observées, à savoir : l'alumine non dopée, l'alumine dopée à 250, 2000 et 6000 ppm de chrome (Figures 4 - 5 - 6 - 7). Les photos montrent que, d'une façon générale, les grains ont une forme aciculaire due à l'anisotropie des caractéristiques mécaniques du monocristal initial. Au vu des photos, il semble difficile de constater l'influence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  sur la morphologie des grains.

Toutefois, certains grains ont plus particulièrement retenu notre attention.

Les états de surface de certains grains présentent des plans très réguliers et des angles très aigus (photos 6c et 7c) ne provenant probablement pas d'une fracture mais plutôt d'une surface de croissance du monocristal initial.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons observé les surfaces caractéristiques des monocristaux initiaux.

Ces figures (8 et 9) indiquent que ces surfaces ne sont pas toujours lisses :

- la surface latérale montre des petits grains d'alumine collés, dont l'orientation semble indépendante de celle du monocristal. On peut supposer que cet état de surface est provoqué par les gouttelettes d'alumine en fusion qui n'ont pas été captées par le film liquide de la surface supérieure du monocristal, et qui se sont déposées sur la surface latérale moins chaude. La cristallisation rapide de ces grains ne leur a pas permis de perpétuer le réseau du monocristal.
- la surface supérieure du monocristal (Figures 10 - 11) indique différents plans cristallins, caractéristiques du mode de croissance du monocristal.

Les photographies prises à la surface d'un monocristal tronçonné indiquent deux types de porosité :

- l'une dans le coeur du monocristal sous forme de bulles aux parois lisses (Figure 12).
- l'autre à la périphérie du monocristal (Figure 13) due aux gouttelettes en fusion qui se sont déposées sur la surface latérale.

Toutes les observations faites sur les monocristaux ne nous permettent pas de déterminer avec certitude l'origine de l'état de surface "très particulier" détecté sur les grains.

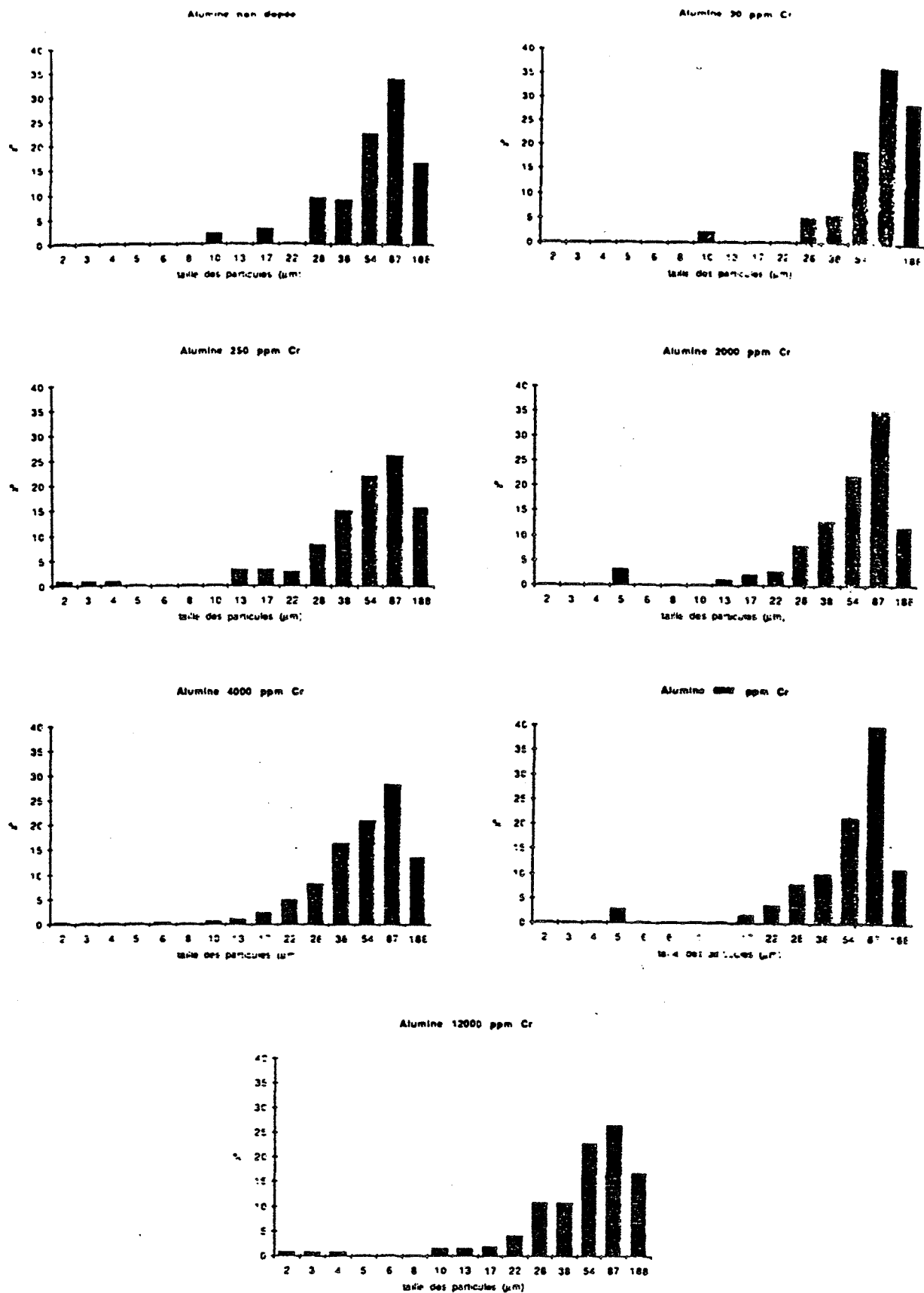


Figure 3 : répartition granulométrique des aluminas  $\alpha$

# Microscopie électronique à balayage

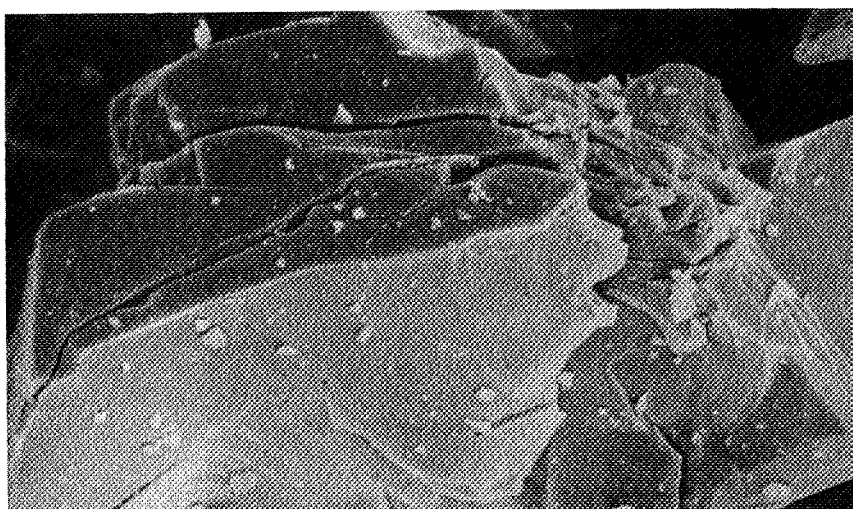
## Alumine non dopée



a  
x 50  
100  $\mu\text{m}$



b  
x 150  
100  $\mu\text{m}$



c  
x 1000  
10  $\mu\text{m}$

Figure 4

**Microscopie électronique à balayage**

**Alumine 250 ppm Cr**



a

x 50

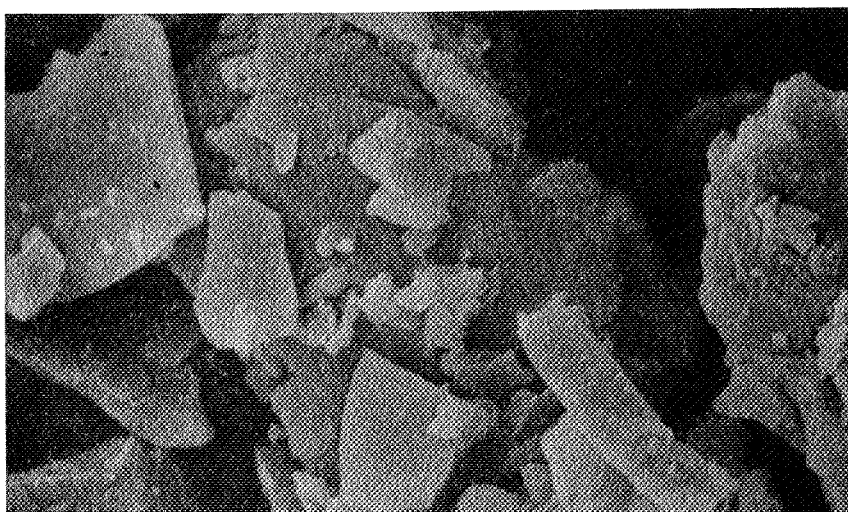
100  $\mu\text{m}$



b

x 150

100  $\mu\text{m}$



c

x 3000

10  $\mu\text{m}$

**Figure 5**

# Microscopie électronique à balayage

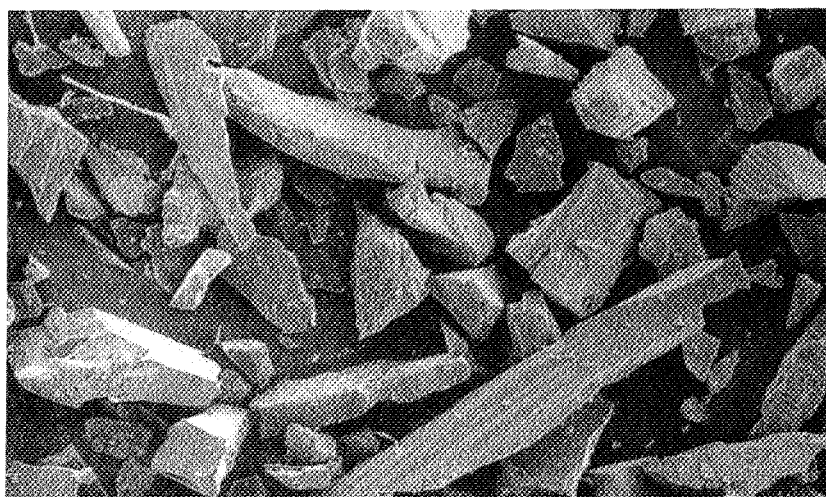
Alumine 2000 ppm Cr



a

x 50

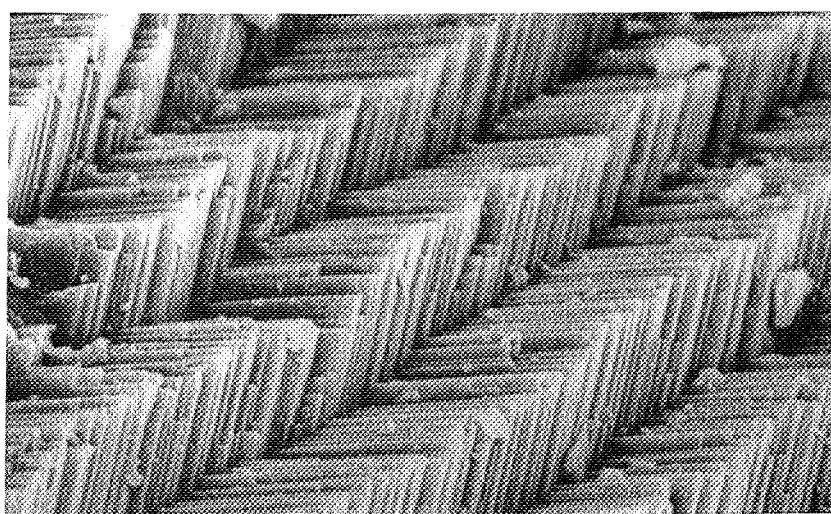
100  $\mu\text{m}$



b

x 150

100  $\mu\text{m}$



c

x 3500

10  $\mu\text{m}$

Figure 6



# Microscopie électronique à balayage

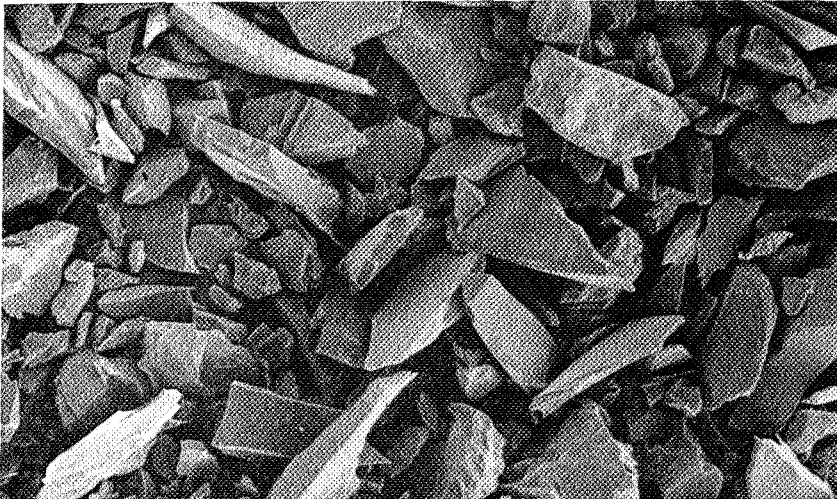
Alumine 6000 ppm Cr



a

x 50

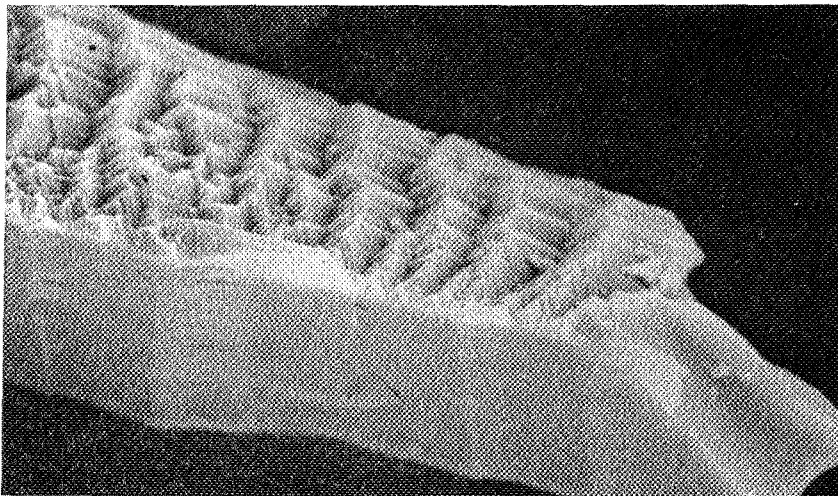
100  $\mu\text{m}$



b

x 150

100  $\mu\text{m}$



c

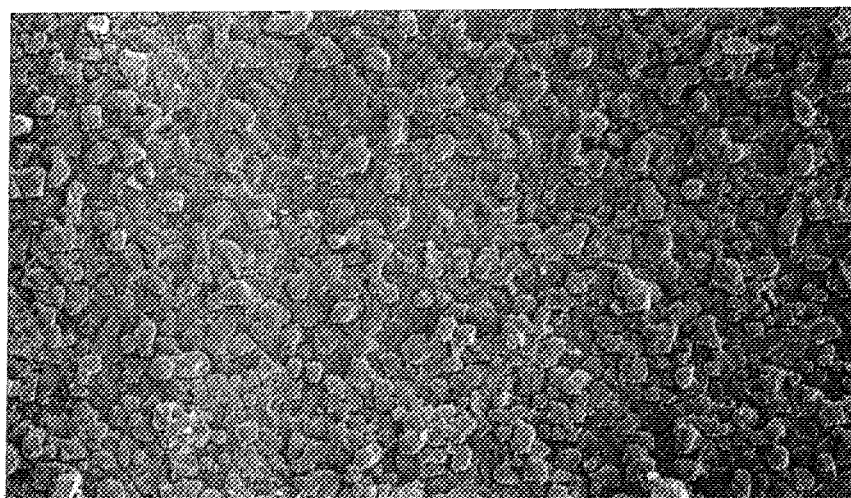
x 3000

10  $\mu\text{m}$

Figure 7

## Microscopie électronique à balayage

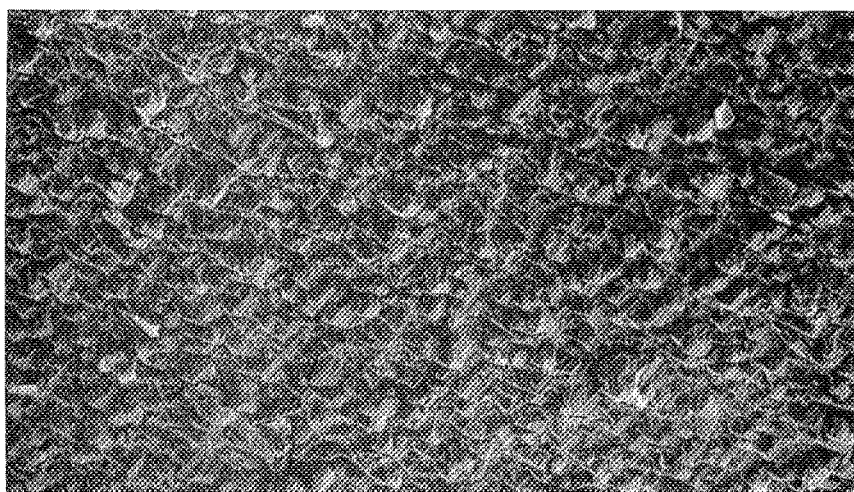
### Monocristaux : surface latérale



a (30 ppm Cr)

x 150

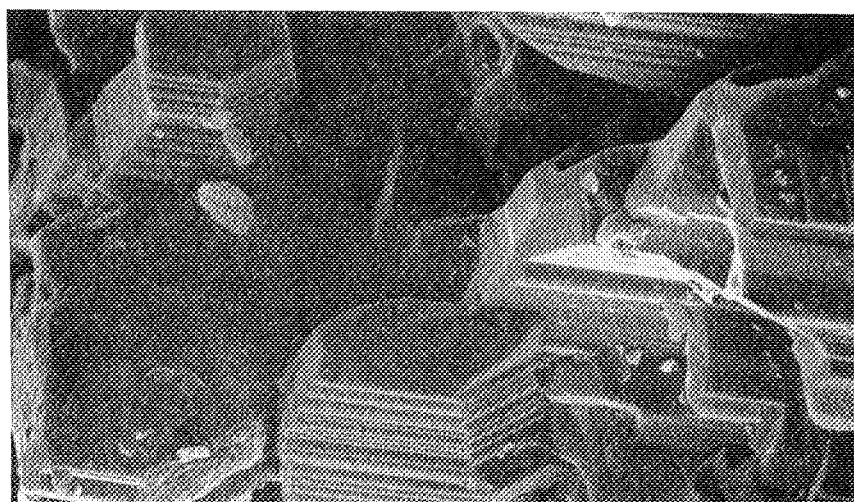
100  $\mu\text{m}$



b (12000 ppm Cr)

x 150

100  $\mu\text{m}$



c (12000 ppm Cr)

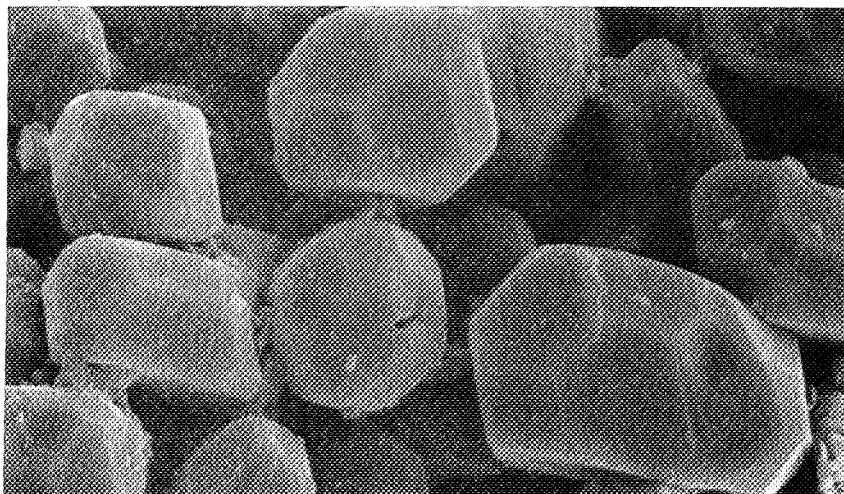
x 2000

10  $\mu\text{m}$

**Figure 8**

## Microscopie électronique à balayage

### Monocristaux : surface latérale

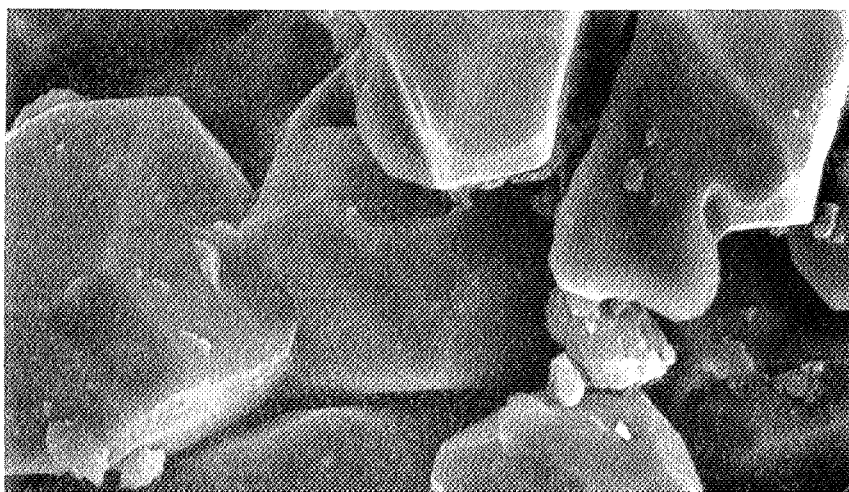


a (non dopée)

x 2000

---

10  $\mu$ m

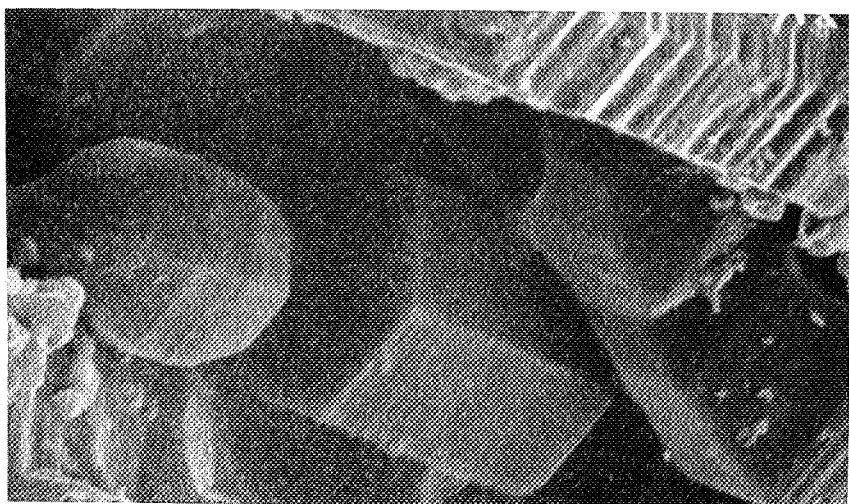


b (30 ppm Cr)

x 2000

---

10  $\mu$ m



c (12000 ppm Cr)

x 3500

---

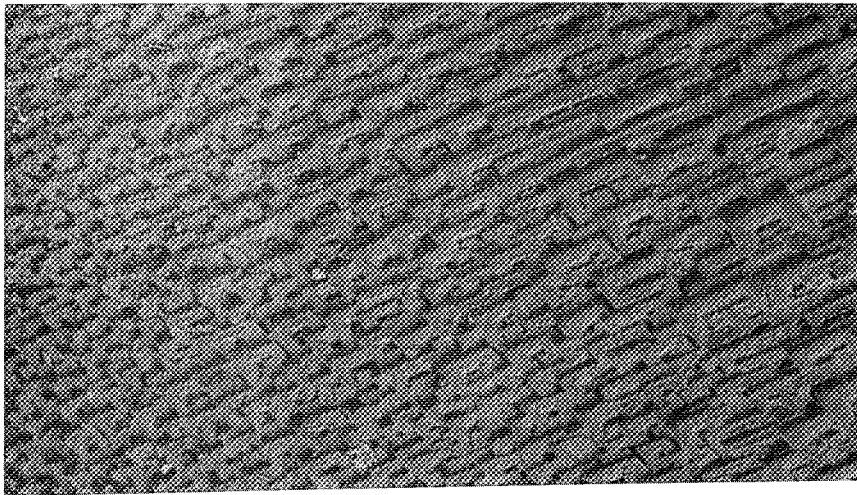
10  $\mu$ m

**Figure 9**



# Microscopie électronique à balayage

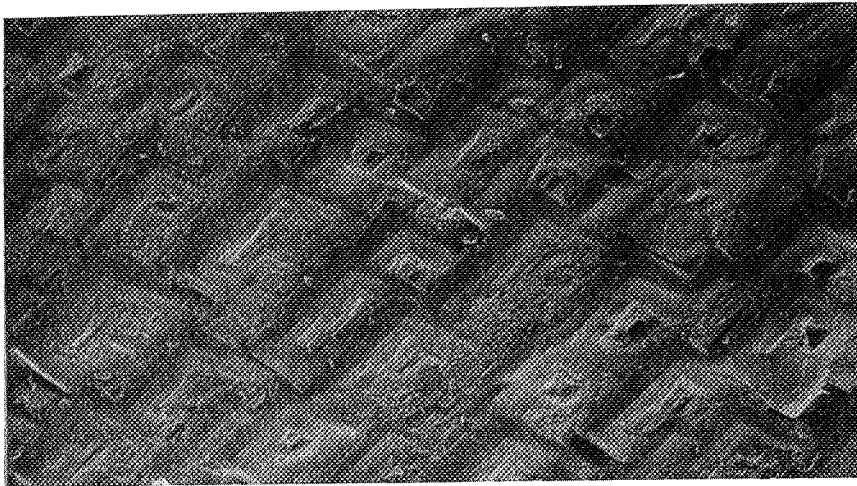
## Monocristaux : surface supérieure



a (12000 ppm Cr)

x 65

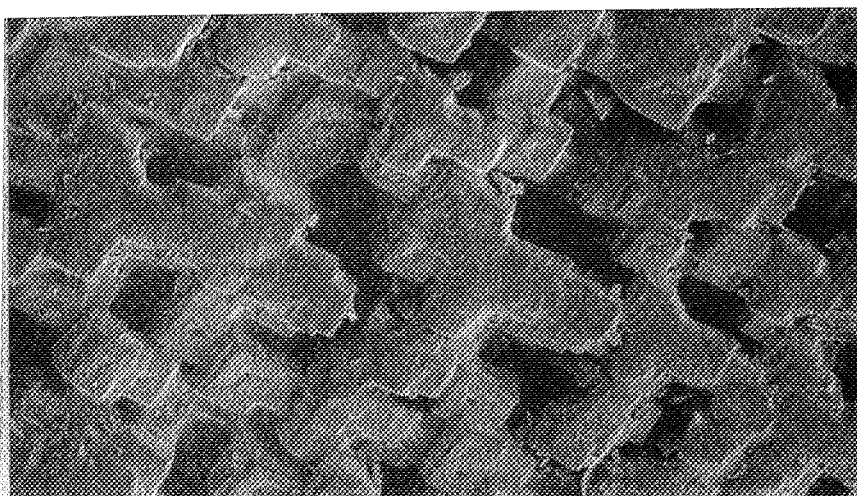
100 μm



b (12000 ppm Cr)

x 65

100 μm



c (12000 ppm Cr)

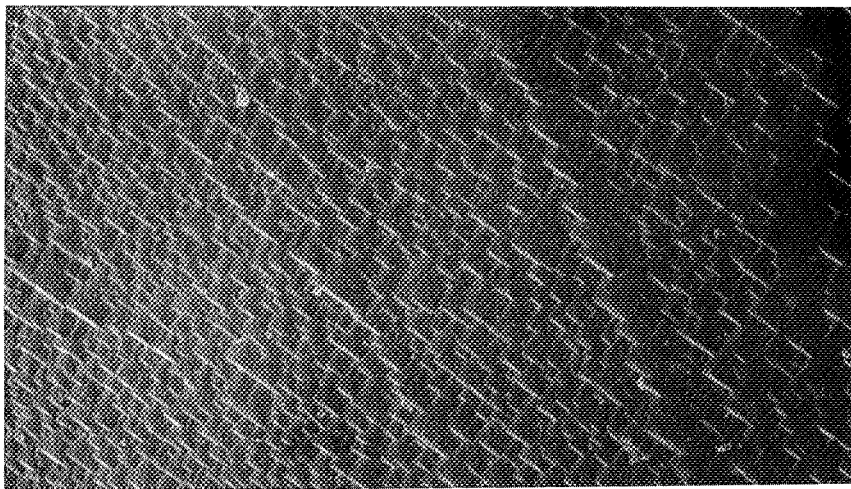
x 65

100 μm

Figure 10

## Microscopie électronique à balayage

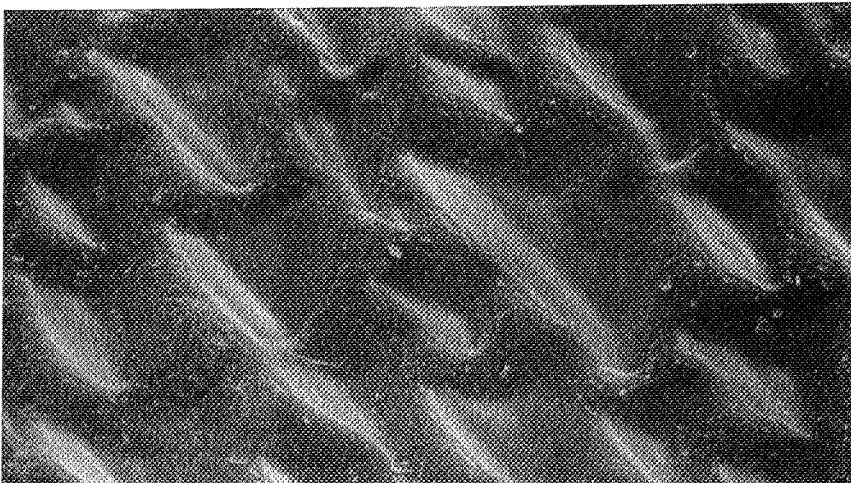
### Monocristaux : surface supérieure



a (30 ppm Cr)

x 65

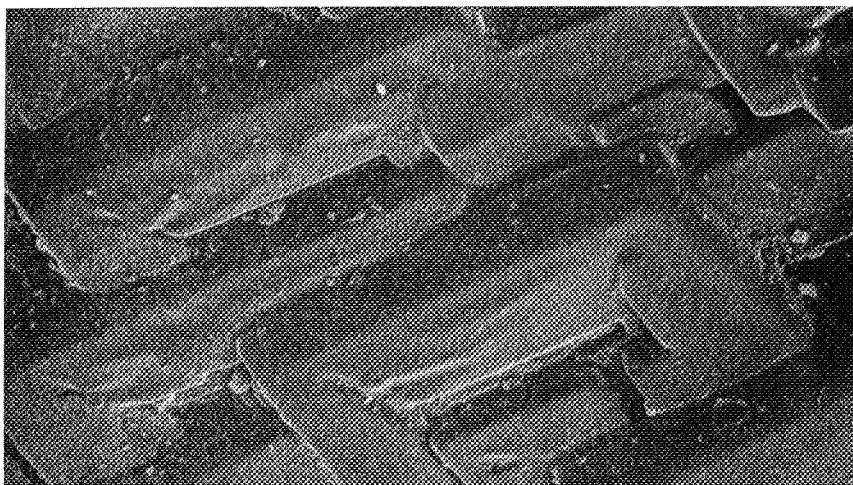
100  $\mu\text{m}$



b (non dopée)

x 500

10  $\mu\text{m}$



c (12000 ppm Cr)

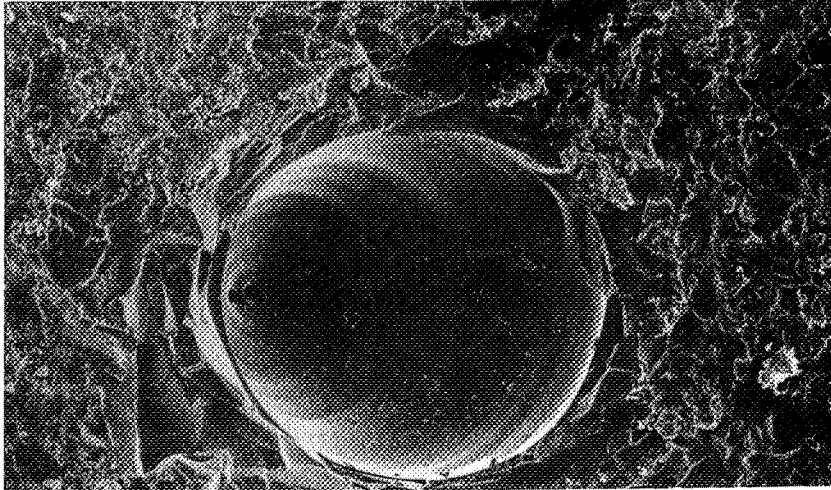
x 500

10  $\mu\text{m}$

Figure 11

## Microscopie électronique à balayage

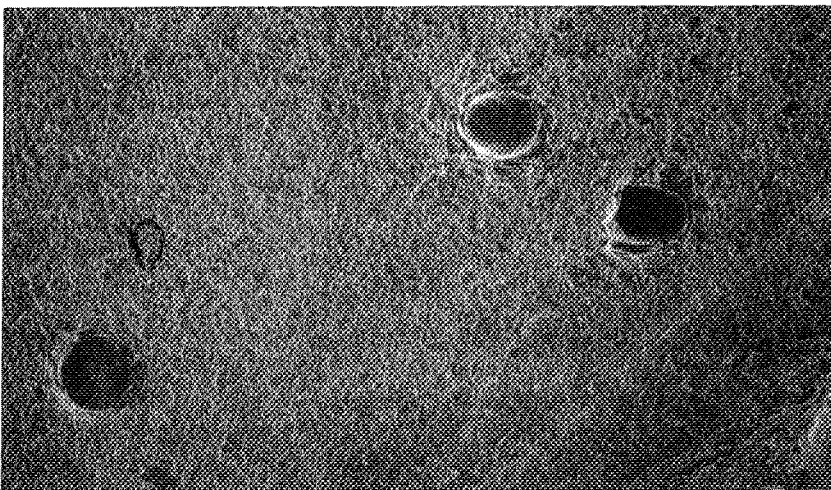
### Monocristaux tronçonnés : porosité au coeur du monocristal



a (12000 ppm Cr)

x 100

100  $\mu$ m



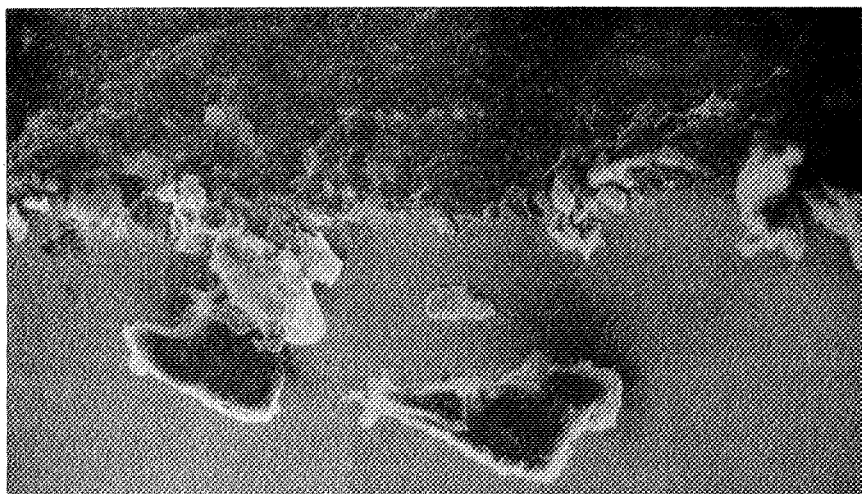
b (12000 ppm Cr)

x 20

1 mm

Figure 12

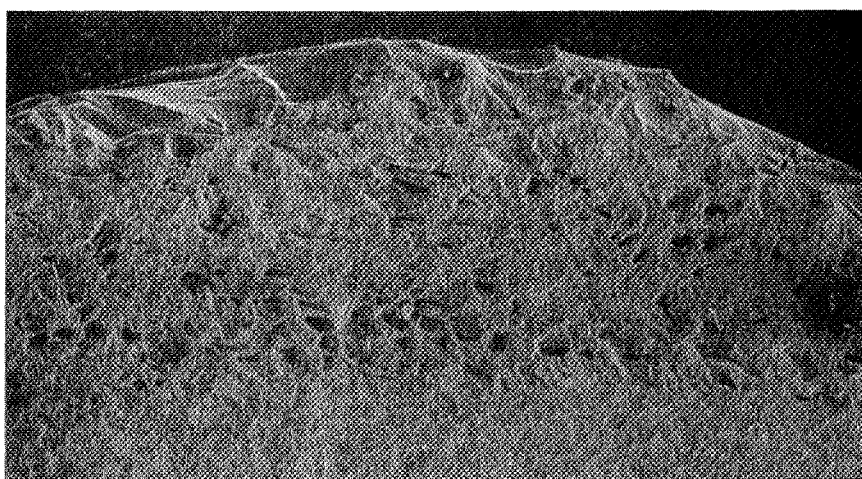
**Microscopie électronique à balayage**  
**Monocristaux tronçonnés : porosité périphérique**



a (12000 ppm Cr)

x 1000

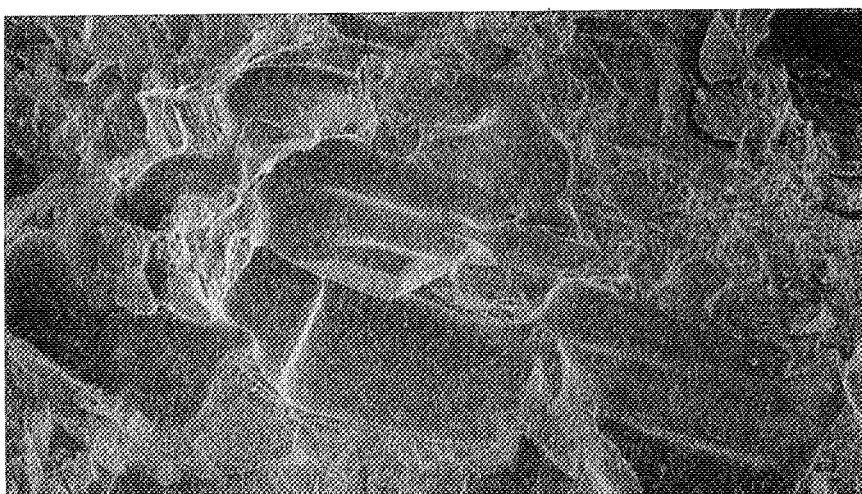
10  $\mu$ m



b (12000 ppm Cr)

x 30

1 mm



c (12000 ppm Cr)

x 250

100  $\mu$ m

**Figure 13**

## II.5 Microscopie électronique en transmission

Par microscopie électronique en transmission, nous avons observé quatre poudres dont les teneurs en chrome sont les suivantes :

- < 1 ppm
- 25 ppm
- 2000 ppm
- 12000 ppm

Les échantillons présentés ont été obtenus à Toulon par léger broyage et par amincissement ionique, ce qui nous a permis de vérifier que les phénomènes observés ne dépendent pas de la méthode de préparation.

L'étude de ces poudres indique que d'une façon générale les grains révèlent très peu de défauts : dislocations, distorsions...

Les tendances observées pour ces quatre échantillons nous conduisent aux remarques suivantes :

- le produit non dopé révèle peu de défauts, des grains sans grande structure, sous forme d'amas.
- il en est de même pour le produit dopé à 30 ppm. La granulométrie de cette poudre aurait tendance à être plus fine.
- par contre, les grains qui forment la poudre dopée à 12000 ppm sont tout à fait monocristallins et de forme géométrique.

En résumé, deux tendances sont observées :

- une poudre sans grande structure constituée d'amas pour les produits non dopés et dopés à 30 ppm.
- une poudre composée de monocristaux bien clivés suivant des plans cristallographiques pour les produits dopés à 2000 et 12000 ppm.

Il semble donc que le chrome introduit dans le réseau de l'alumine ne provoque pas de contraintes mais favorise les fractures suivant certains plans cristallins.

Ces tendances sont conformes à ce qui a été observé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.



# Microscopie électronique en transmission

## Alumine non dopée



a. Fond clair

10  $\mu\text{m}$

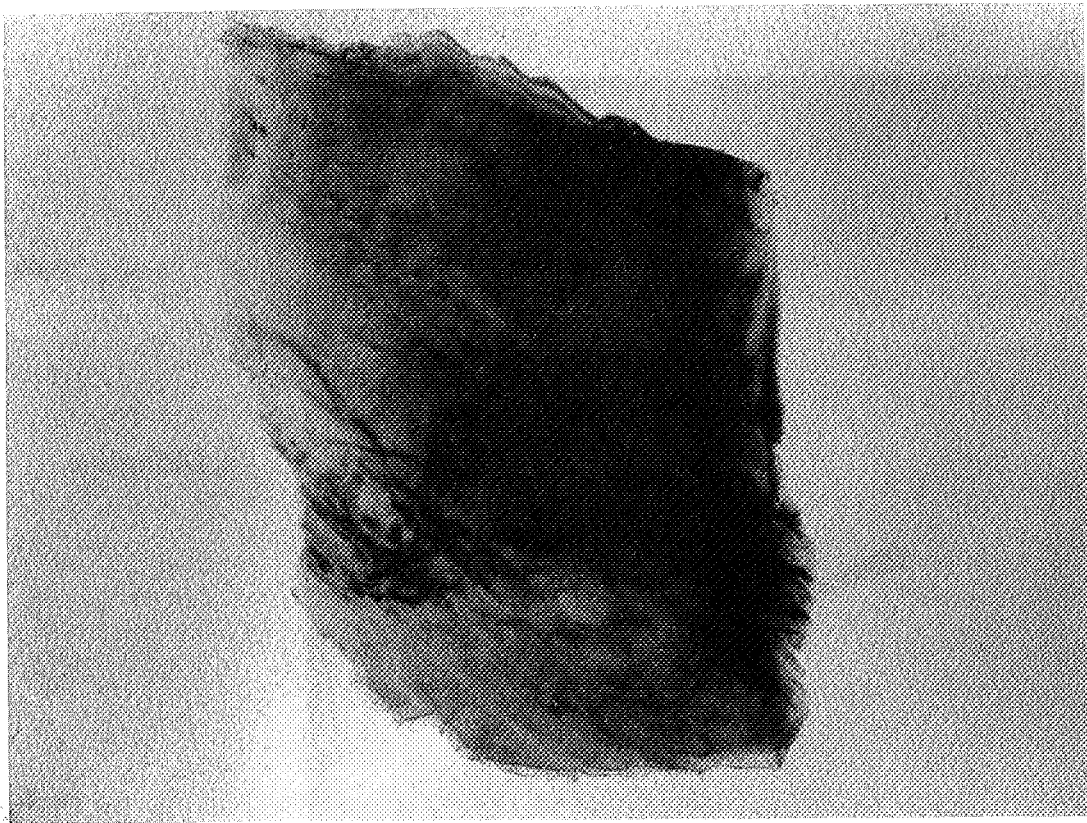


b. Diffraction

Figure 14

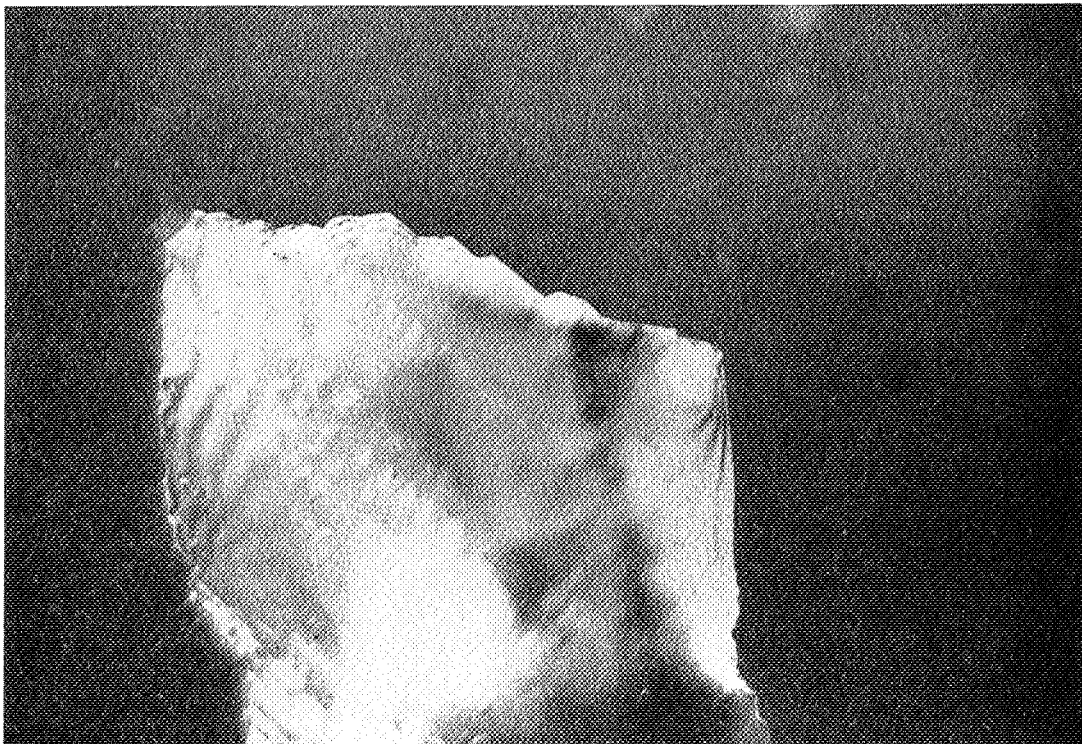
**Microscopie électronique en transmission**

**Alumine dopée à 25 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$**



a. Fond clair

$\overline{10\ \mu\text{m}}$



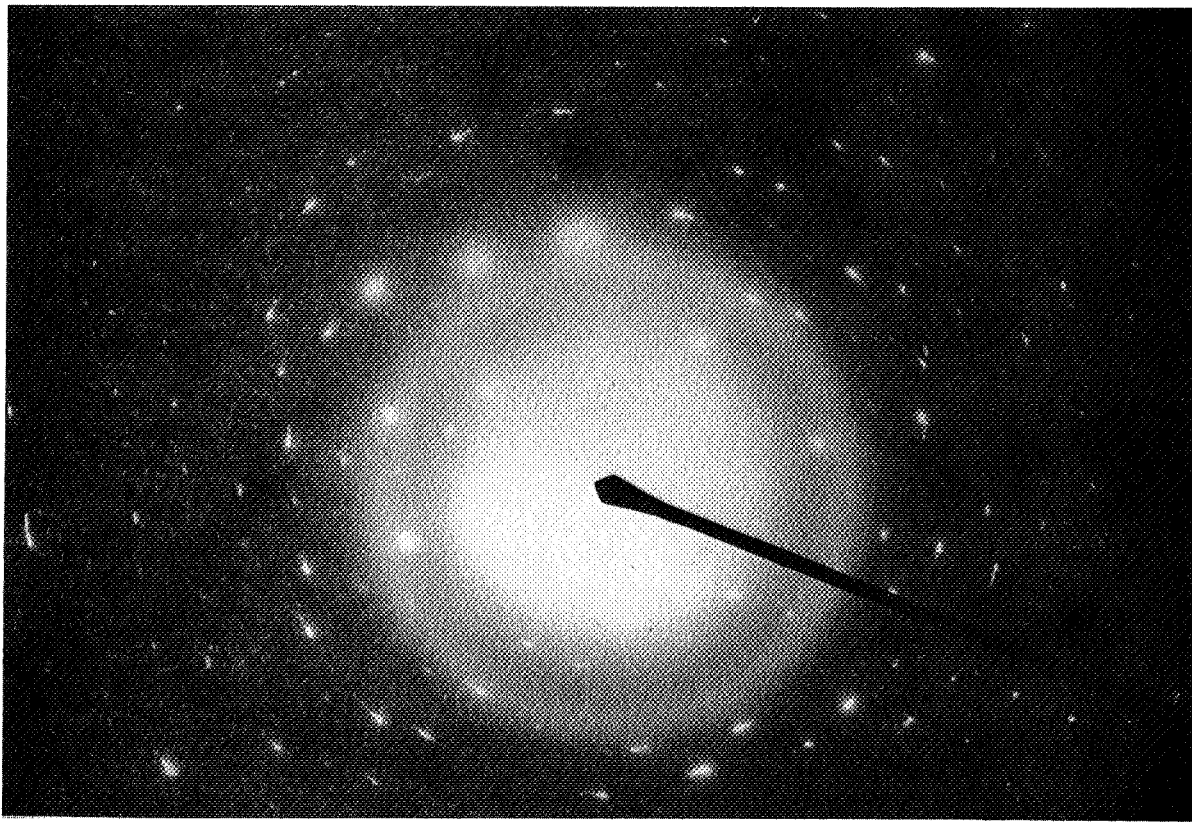
b. Fond noir

$\overline{10\ \mu\text{m}}$

**Figure 15 A**

## Microscopie électronique en transmission

Alumine dopée à 25 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$



c. Diffraction

**Figure 15 B**



**Microscopie électronique en transmission**

**Alumine dopée à 2000 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$**



a. Fond clair

$\overline{10\ \mu\text{m}}$



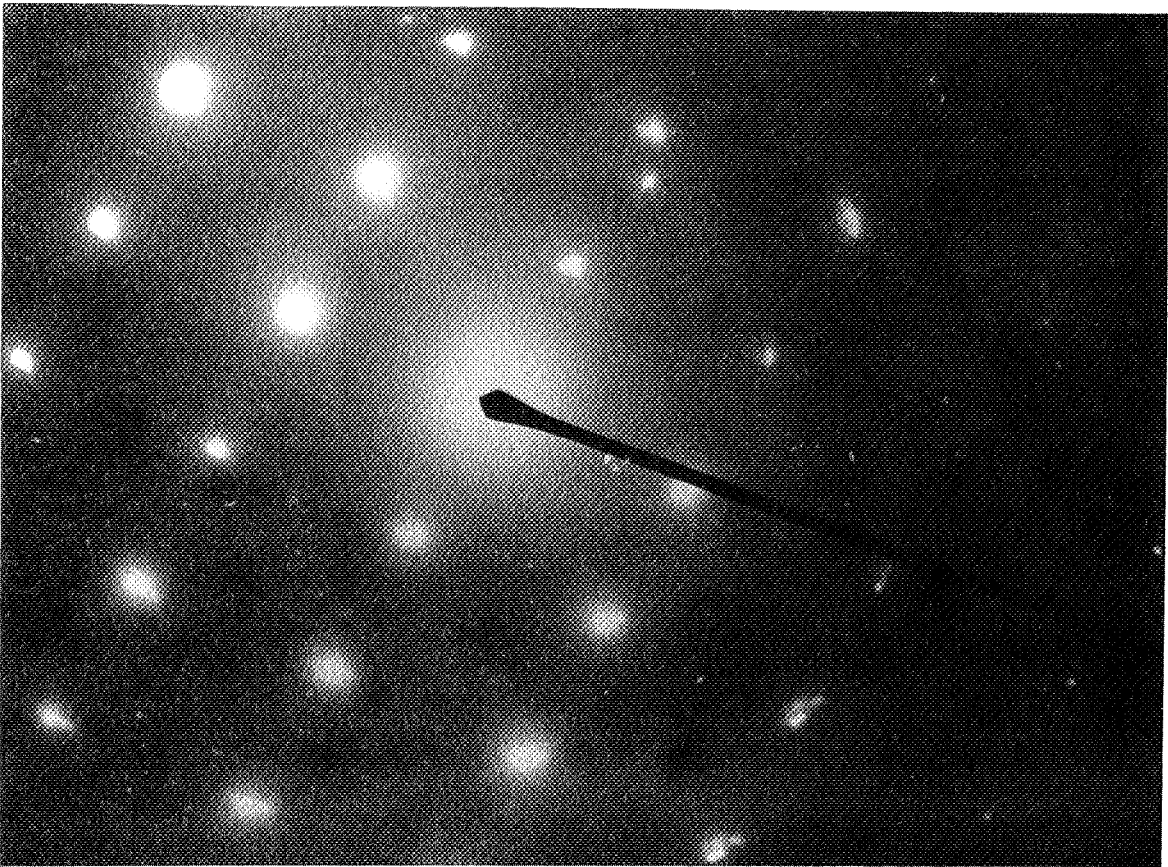
b. Fond noir

$\overline{10\ \mu\text{m}}$

**Figure 16 A**

**Microscopie électronique en transmission**

**Alumine dopée à 2000 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$**

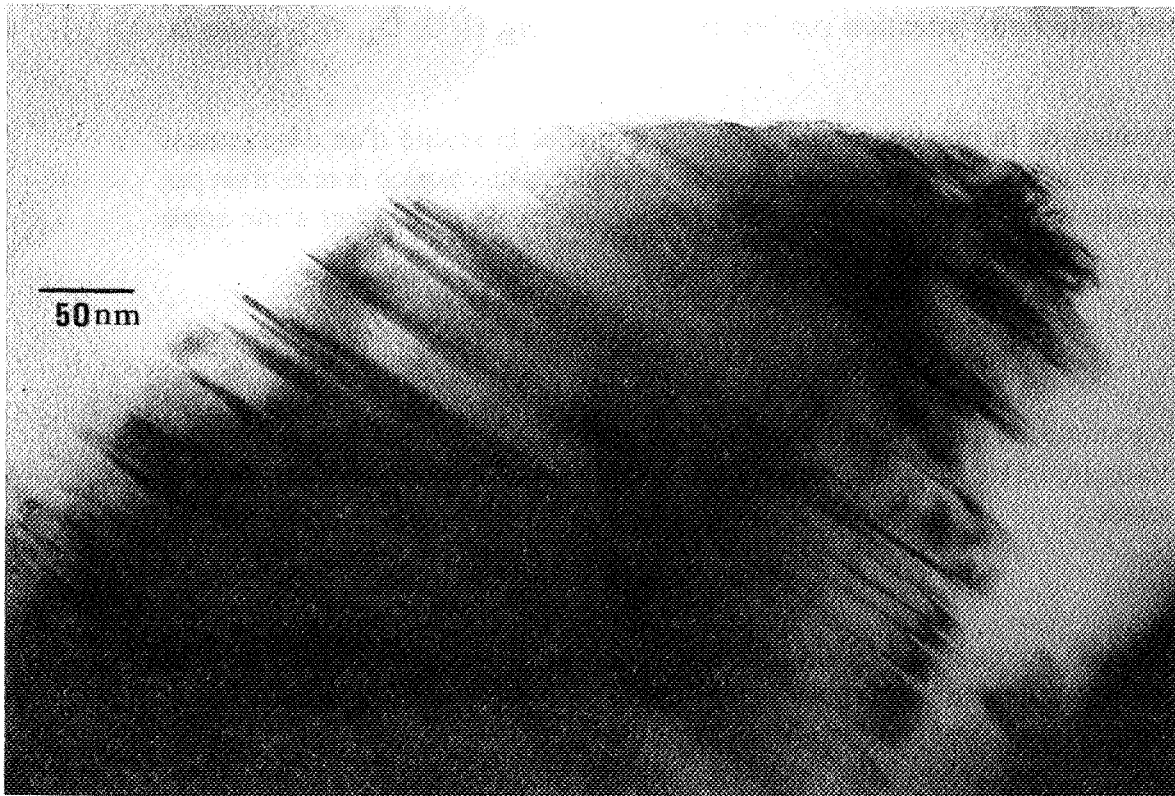


c. Diffraction

**Figure 16 B**

**Microscopie électronique en transmission**

**Alumine dopée à 12000 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$**



a. Fond clair

**Figure 17**

### III. Propriétés superficielles et détection des défauts ponctuels

#### III.1 La thermodésorption

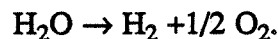
Cette étude concerne les poudres d'alumine monocristallines, de la non dopée à celle dopée à 12000 ppm (Figure 18).

Nous avons porté notre attention sur les gaz suivant :  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  et sur la pression totale.

L'enregistrement de la pression totale permet de vérifier la réalité d'un dégagement gazeux important et qu'un dégagement gazeux de faible intensité, d'une espèce donnée n'est pas causé par une montée en pression dans l'enceinte provoquée par la désorption d'une autre espèce.

##### \* $H_2$ :

Le thermogramme de l'hydrogène révèle deux pics, à 150 et 480°C. Le premier correspond à la désorption d'eau et semble provenir de la dissociation de cette molécule dans le spectromètre de masse :



Le second moins marqué correspond probablement à de l'hydrogène dissout dans le matériau. Cette molécule, dont le coefficient de diffusion est élevé, provient de la méthode de fabrication, à savoir le chalumeau hydrogène-oxygène.

##### \* $H_2O$ :

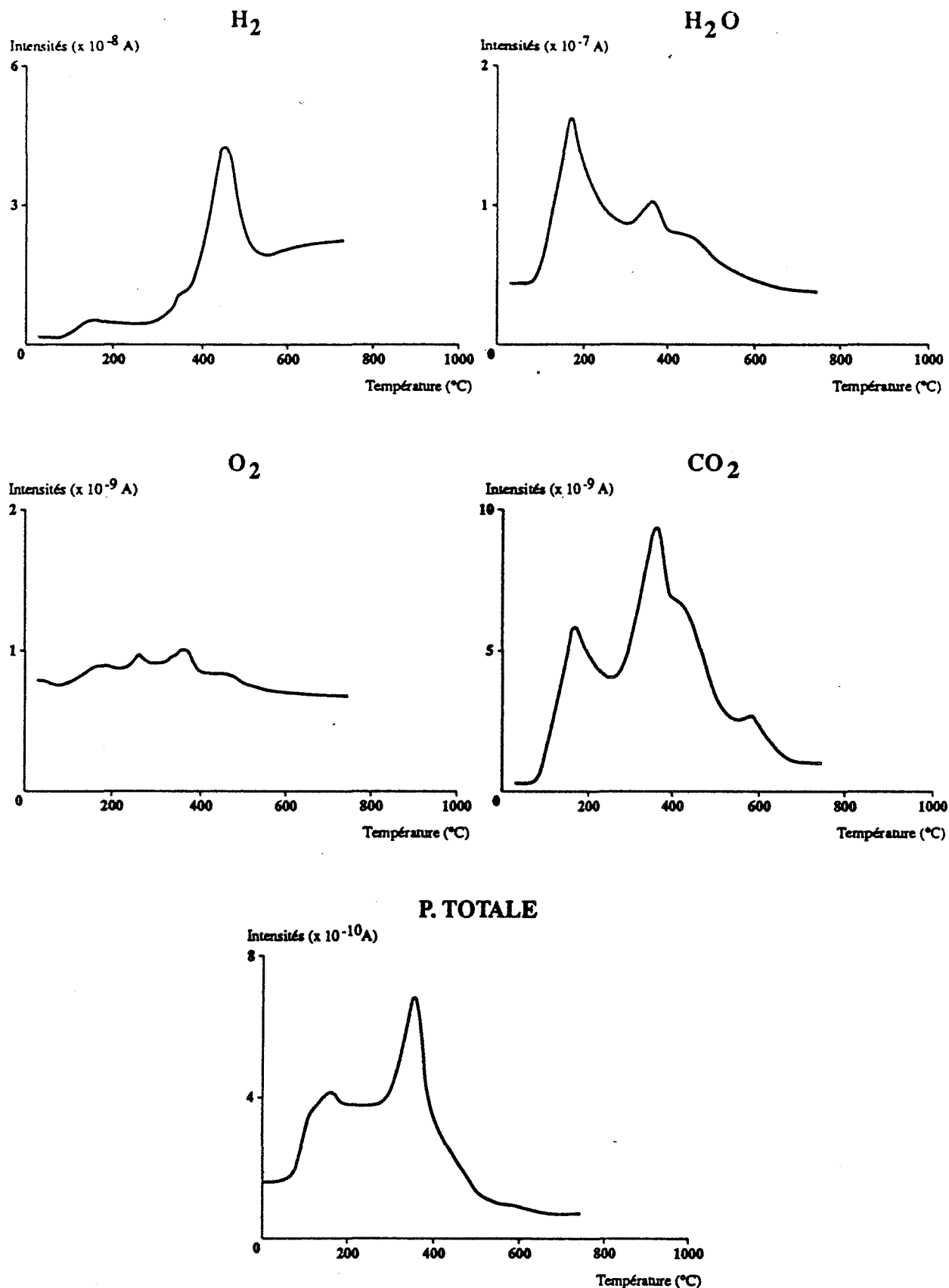
- L'eau se désorbe en trois étapes à 170, 360 et 440°C. Cette eau correspond à de l'eau adsorbée sur la poudre d'alumine. Ce phénomène est très courant.

##### \* $O_2$ :

- Il n'est pas possible de déceler une désorption d'oxygène, les pics peu marqués constatés sur le thermogramme correspondent à la montée en pression de l'enceinte et ne semblent pas correspondre à la réalité.

##### \* $CO_2$ :

- Le thermogramme du  $CO_2$  révèle une désorption en quatre étapes à 170, 360, 410 et 580°C. Ce gaz serait donc adsorbé sur certains sites de surface du produit.



**Figure 18 : thermogramme de thermodésorption d'une alumine monocristalline**  
 (Ces thermogrammes correspondent à ceux d'une alumine dopée à 6 000 ppm de Cr)



Il faut noter que ce gaz ne provient pas des huiles de pompes, de très nombreux essais ont été effectués pour le vérifier, par des pompages successifs, progressifs, des temps de dégazage variables et des mesures sans produit ("blancs").

Lors de cette étude, nous n'avons pas pu déceler de différences notables entre les produits à différentes teneurs en chrome.

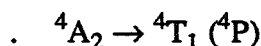
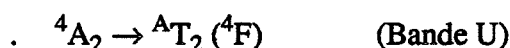
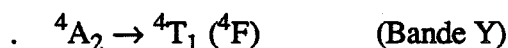
### III. 2 Spectres de fluorescence - spectre d'excitation optique

#### III.2.1 Rappels bibliographiques

L'absorption intrinsèque de l'alumine  $\alpha$  non dopée est due au transfert de charge électronique  $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ , elle se situe à 9,1 eV. Une autre bande d'absorption due à un transfert de charge apparaît dans l'alumine dopée au  $Cr^{3+}$  (Rubis) ; elle est imputable au transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$  et se situe autour de 7 eV.

Les trois émissions radiatives principales observées dans l'alumine  $\alpha$  non dopée ont été attribuées aux défauts suivants :

- **le centre  $F^+$**  : lacune d'oxygène occupée par un seul électron.  
Ce défaut est caractérisé par une bande d'émission à 325 nm (I) et par trois bandes d'absorption à 206, 230 et 258 nm.
- **le centre  $F$**  : lacune d'oxygène occupée par deux électrons.  
Il est caractérisé par une bande d'émission à 410 nm (II) et une bande d'absorption à 203 nm.
- **l'ion  $Cr^{3+}$**  : il est souvent présent à l'état de trace dans l'alumine non dopée, il est utilisé comme dopant dans les rubis. Le  $Cr^{3+}$  se substitue à l'ion  $Al^{3+}$  dans le réseau de l'alumine  $\alpha$ .  
Sa présence provoque l'apparition de trois bandes d'absorption importantes autour de 400 et 550 nm (SUGANO et al. 1958, Mc LURE 1963) et une plus faible à 250 nm, imputées respectivement aux transitions :



Le spectre d'émission consiste principalement en un étroit doublet  $R_1, R_2$  centré autour de 693 nm et dû à la transition  ${}^2E (2A, E) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F)$ .

Si la concentration en  $\text{Cr}^{3+}$  augmente, d'autres raies apparaissent : en particulier les raies  $N_1$  à 704 nm et  $N_2$  à 701 nm attribuées à des interactions entre paires d'ions ("dimères") suivant deux systèmes : l'un correspondant aux 4èmes voisins les plus proches, l'autre aux 2èmes voisins les plus proches. Ensuite pour des concentrations supérieures, apparaît une très large bande avec un maximum autour de 774 nm, attribuée à des groupements de plus de deux ions  $\text{Cr}^{3+}$  ("polymères") (TOLSTOI et al. 1961, POWELL et al. 1967).

### III.2.2 Spectres de fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été effectués à la température ambiante entre 600 et 800 nm, pour une longueur d'onde d'excitation de 410 nm qui correspond à une bande d'absorption de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ .

Les spectres présentent des raies communes, quelle que soit la teneur en chrome, et des raies spécifiques aux échantillons les plus dopés.

#### a. Raies communes à tous les spectres

Ces spectres révèlent trois groupes de raies communes à tous les spectres (Figure 19) :

- La plus intense située à 693,5 nm, sur laquelle nous avons normé tous les spectres : cette raie est très connue et correspond à la présence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  isolés dans la matrice d'alumine. Cette émission est constituée de deux raies très proches, observées en augmentant la résolution spectrale (Figure 19B). Ce sont les raies  $R_1$  et  $R_2$  qui correspondent aux transitions :



- Un groupe de raies situées entre 650 et 690 nm.
- Le troisième groupe (entre 700 et 730 nm) est formé de deux raies  $N_1$   $N_2$  aux environs de 700 et 705 nm.

#### b. Raies particulières aux échantillons les plus dopés

Lorsque le dopage est supérieur à 4000 ppm, un groupe de raies important apparaît entre 740 et 800 nm avec un maximum autour de 774 nm.

Cette émission serait due d'après POWELL et al (1967) à des interactions entre plus de deux ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

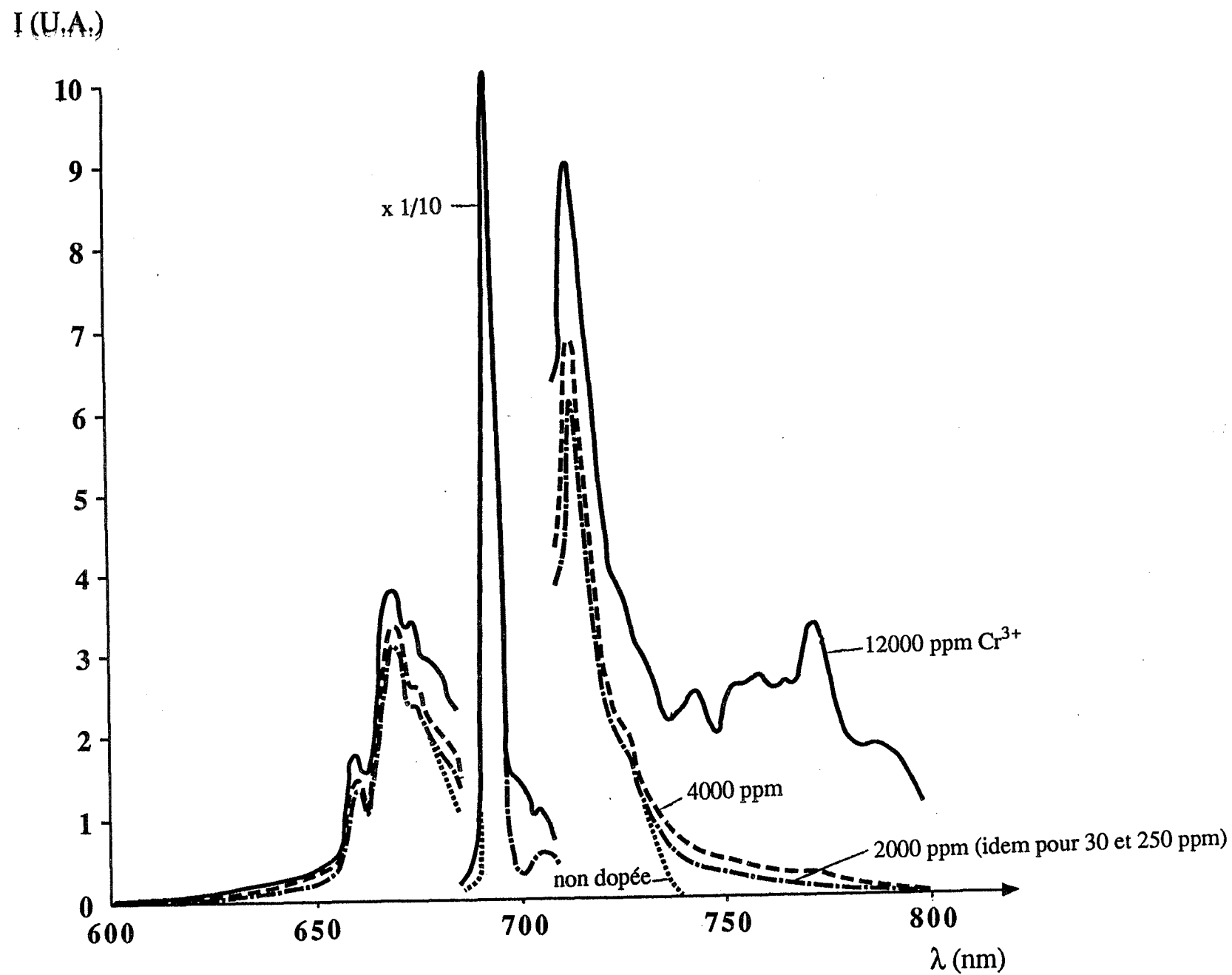


Figure 19A : spectres de fluorescence optique

Intensité de la raie à 693 nm normée à 10

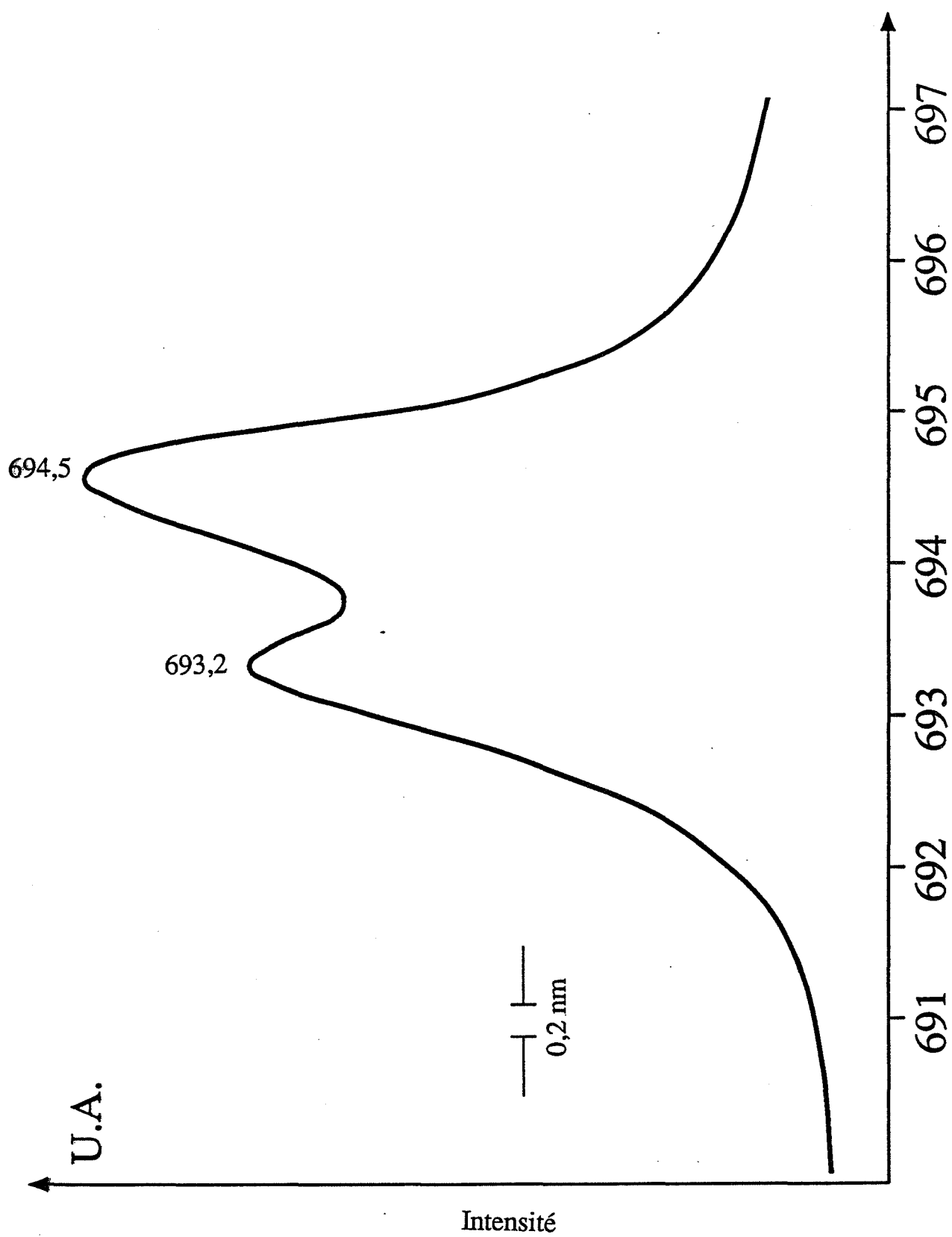


Figure 19B : observation du doublet  $R_1$ ,  $R_2$

Les intensités des émissions varient en fonction de la teneur en chrome. Afin de comparer ces intensités, nous avons choisi de représenter les intensités des pics les plus caractéristiques situés à 693,5 et 774 nm (Figure 20).

Ces courbes indiquent que la raie principale de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  isolé situé à 693,5 est maximale pour une teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  de 4000 ppm. Par contre, l'émission caractéristique des interactions entre plus de 2 ions  $\text{Cr}^{3+}$  à 774 nm augmente toujours avec la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$ .

*Remarque :*

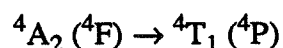
Le spectre de fluorescence du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\alpha$  tracé figure 21 permet de constater qu'il est très différent de celui d'une alumine dopée au chrome.

### III.2.3 Spectres d'excitation optique

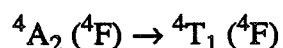
Les spectres d'excitation optique sont réalisés sur une alumine dopée à 12000 ppm pour les principales raies d'émission du  $\text{Cr}^{3+}$  centrées autour de 675 ; 693,5 ; 716 et 777 nm, la longueur d'onde d'excitation variant de 200 à 650 nm.

Les spectres sont caractérisés par trois bandes d'absorption principales (Figure 22) :

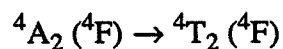
- A 250 nm. Cette bande correspond à la transition :



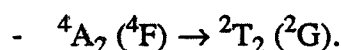
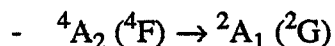
- A 410 nm. Due à la transition :



- A 555 nm. Due à la transition :



Deux bandes d'absorption moins marquées situées à 310 et 465 nm correspondent respectivement aux transitions :



Des résultats similaires ont été obtenus pour des aluminas dopées à 30 et 4000 ppm.

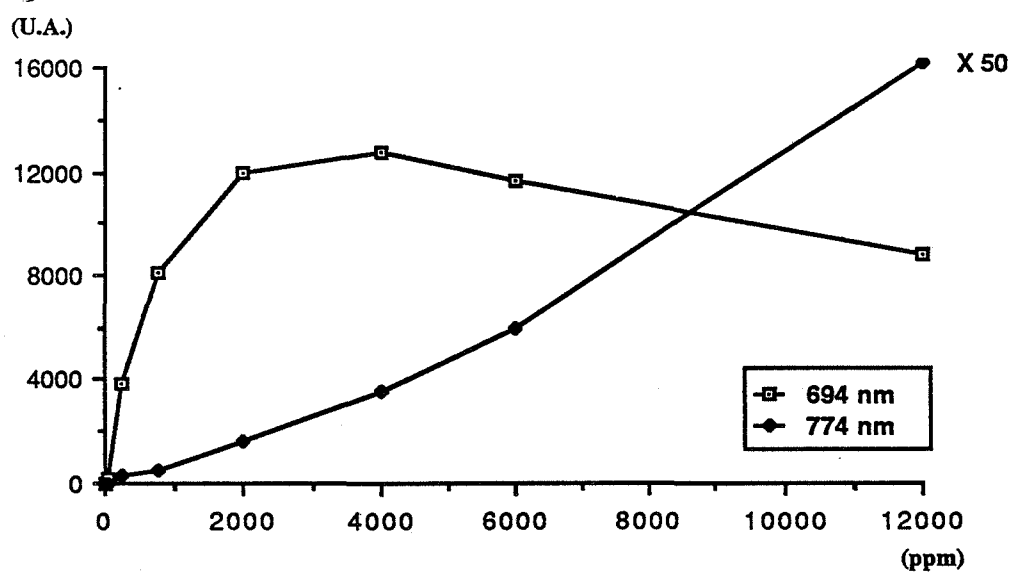


Figure 20 : intensité des raies de fluorescence optique situées à 693,5 et 774 nm en fonction de la concentration en  $\text{Cr}^{3+}$

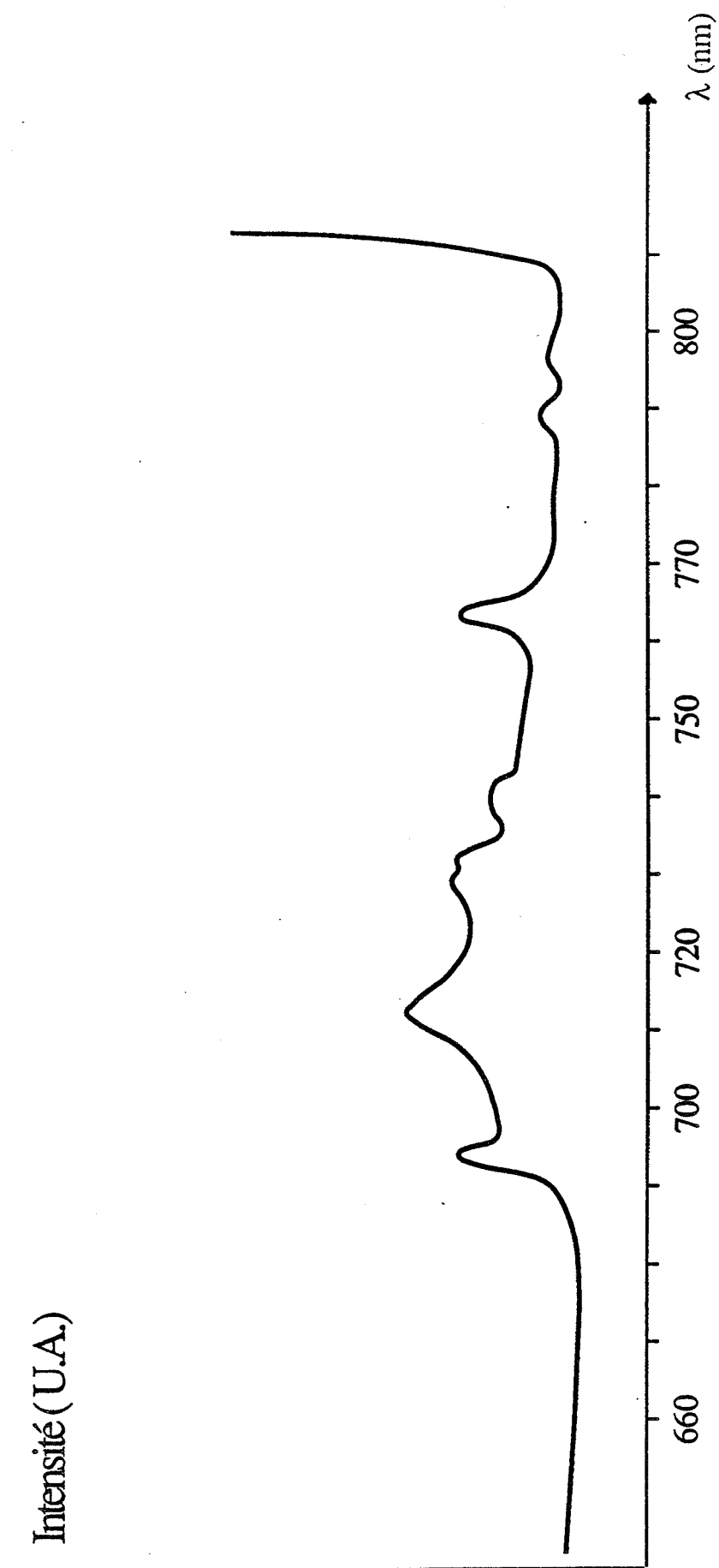


Figure 21 : spectre de fluorescence du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

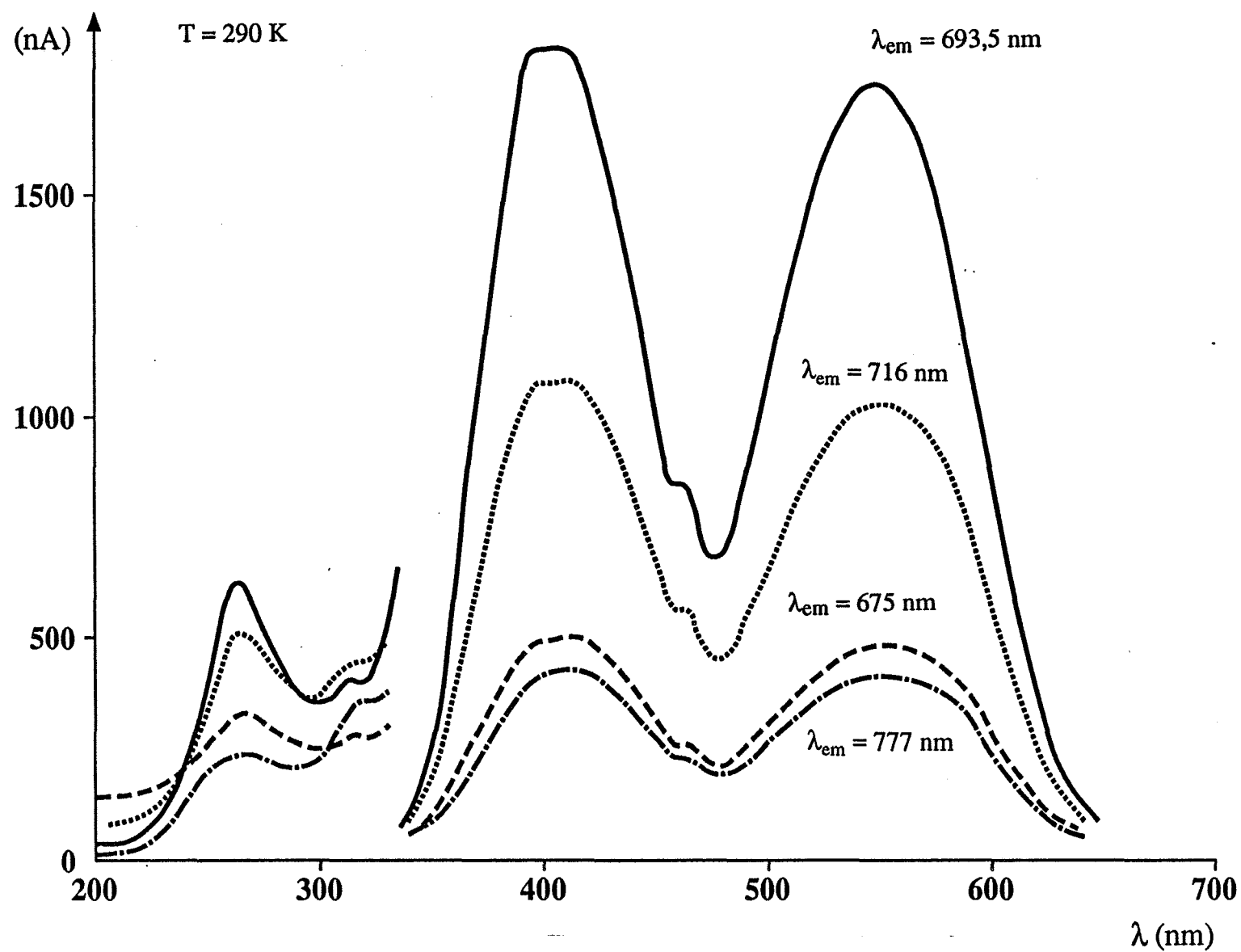


Figure 22 : spectres d'excitation optique

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - 12000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$



### **III.3 Thermoluminescence**

#### **III.3.1 Thermoluminescence haute température**

L'étude de la thermoluminescence haute température s'effectue en deux étapes : le premier chauffage de l'échantillon jusqu'à 500°C nous permet de détecter la tribothermoluminescence. Le deuxième chauffage réalisé à l'issue d'une irradiation à la température ambiante révèle la thermoluminescence.

##### **III.3.1.1 Tribothermoluminescence (T.T.L.)**

Le thermogramme de l'alumine non dopée ne présente pas de signal détectable.

Pour les produits dopés, ce signal se présente sous la forme d'un pic à 230°C (Figure 23). La température du maximum est indépendante de la teneur en chrome, mais l'intensité du pic varie avec la teneur en chrome (Figure 24).

Cette évolution présente une discontinuité pour le produit dopé à 4000 ppm. Une étude identique réalisée, à Nice, avec des filtres interférentiels centrés sur 686 et 778 nm pour séparer les émissions à 693,5 et 774 nm, confirme cette discontinuité (Figure 25). Cette étude permet d'affirmer que cette émission lumineuse se situe dans le rouge.

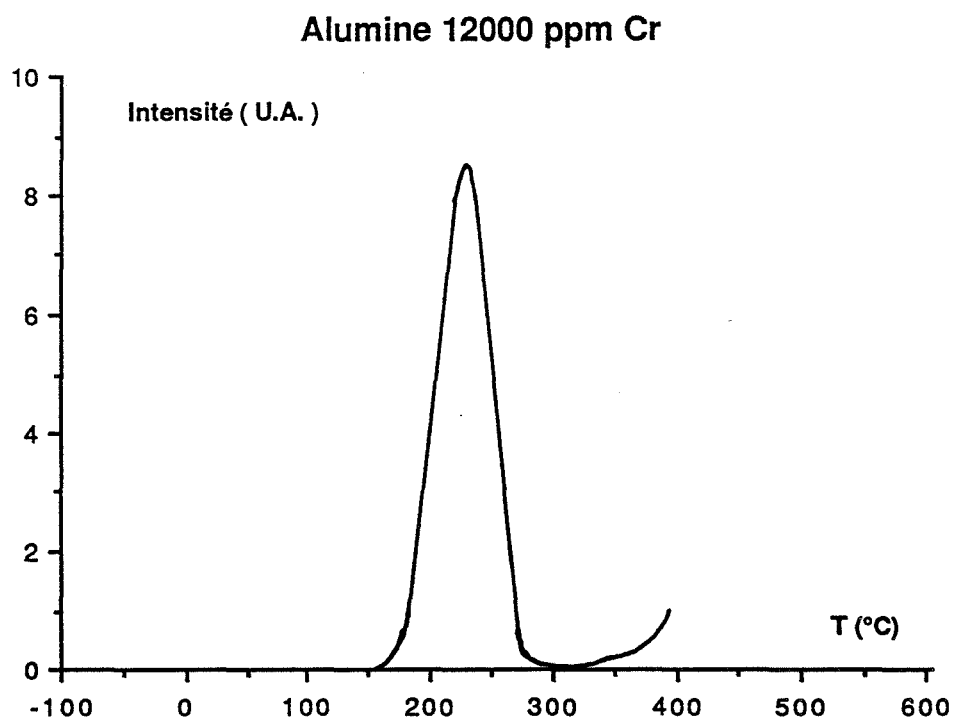
##### **III.3.1.2 Thermoluminescence haute température**

Après irradiation à 254 nm par une lampe UV au mercure basse pression à 20°C, nous avons mesuré la T.L. de nos alumines.

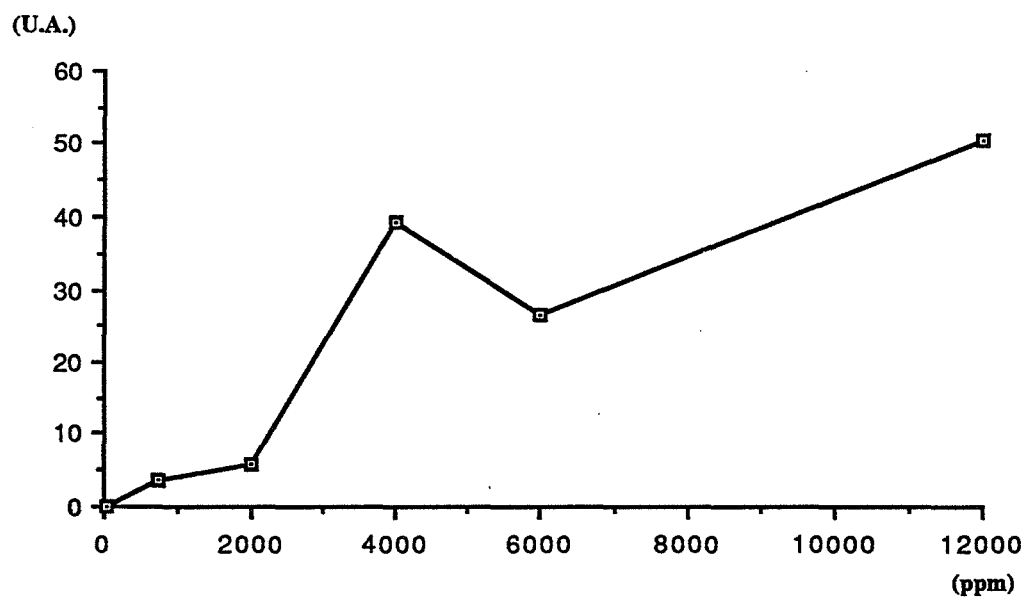
Les thermogrammes révèlent quatre pics situés à 50, 160, 250, et 330°C environ pour les produits dopés à moins de 2000 ppm de Cr (Figure 26).

Celui du produit dopé à 2000 ppm présente un pic très large qui s'étend de 20 à 450°C et dont le maximum se situe à 200°C. La largeur de ce pic indique qu'il est vraisemblablement composé de plusieurs pics.

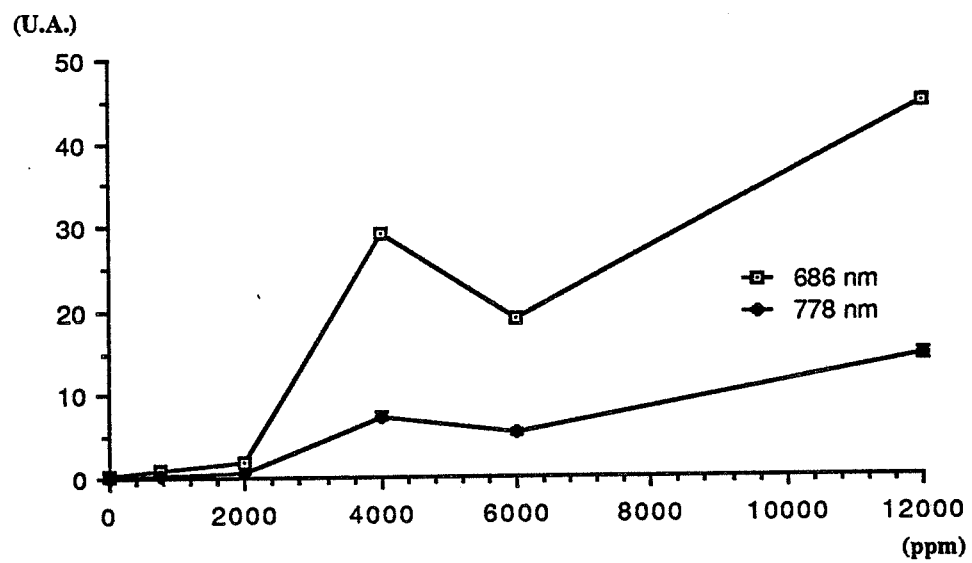
Pour des teneurs supérieures à 2000 ppm de chrome aucun signal de thermoluminescence haute température n'est décelable.



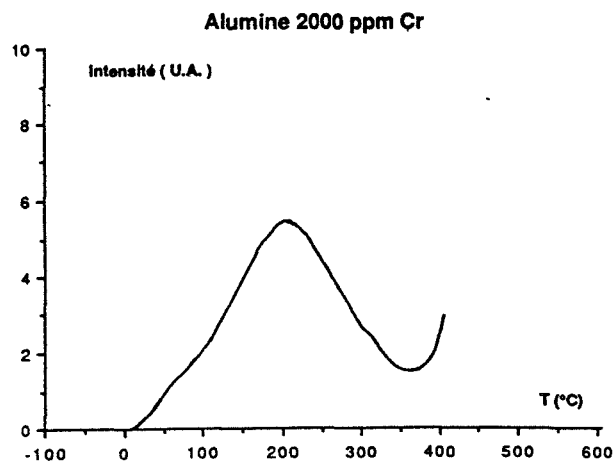
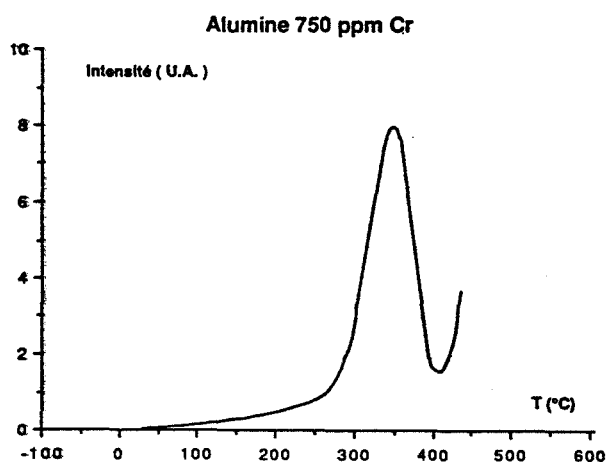
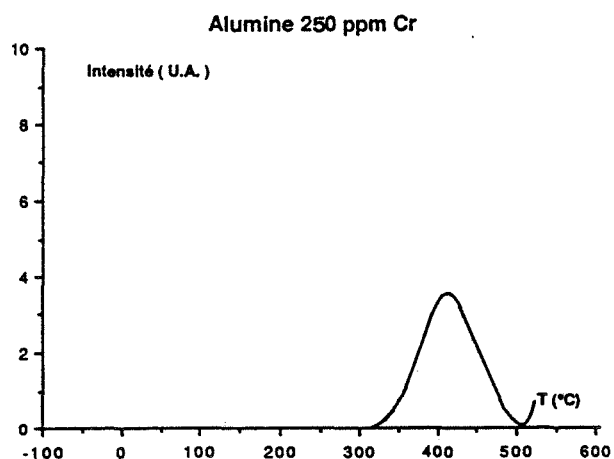
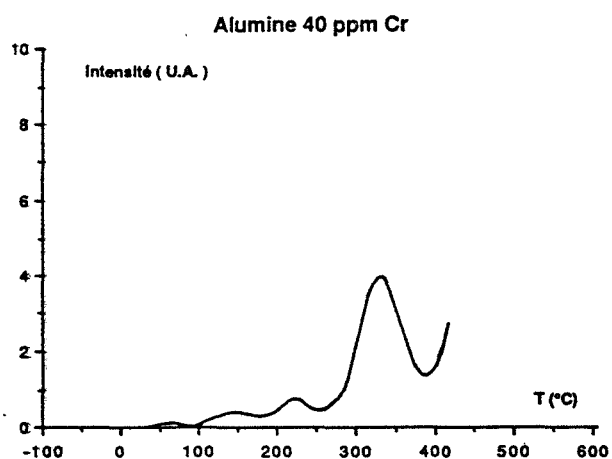
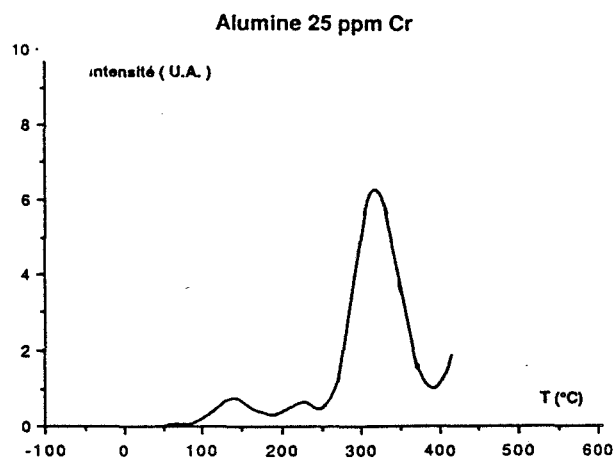
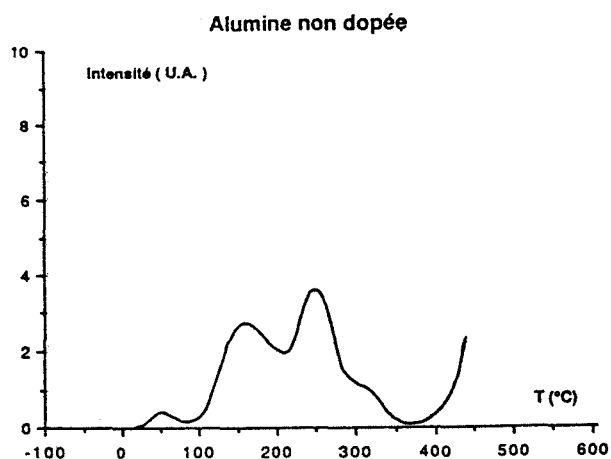
**Figure 23 : exemple d'un thermogramme de T.T.L. :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 12000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**



**Figure 24 : intensité du pic de T.T.L. en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  dans les aluminas**



**Figure 25 : intensité du pic de T.T.L. à 686 et 778 nm en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  des aluminas**



**Figure 26 : thermogrammes de T.L. après excitation UV à température ambiante**

### III.3.2 Thermoluminescence basse température

Les thermogrammes de thermoluminescence basse température sont obtenus après une irradiation X à -196°C de 15 minutes et 5 minutes de relaxation (à -196°C).

La thermoluminescence des alumines a été observée en fonction du taux de chrome, dans deux domaines de longueur d'onde différents.

#### a. Longueur d'onde : 200 - 600 nm

Le thermogramme de l'alumine non dopée présente 6 pics bien différenciés repérés en fonction de leur température par des lettres (Figure 27) :

A :	-165/-136°C
B :	-37°C
B' :	8°C
D' :	164°C
E :	200/248°C
E' :	319°C.

Le thermogramme du produit dopé à 25 ppm présente les mêmes pics, d'intensité plus faible, sauf pour celle du pic E' qui reste constante.

L'intensité du pic E' reste inchangée. Pour le produit dopé à 250 ppm, seul le pic B' apparaît faiblement.

Lorsque le dopage augmente, un pic très large est détecté, son intensité diminue et se décale vers les basses températures avec dopage.

#### b. Longueur d'onde : 702 nm

Les mêmes thermogrammes ont été réalisés, mais cette fois en intercalant un filtre interférentiel à 702 nm (bande passante 18 nm) centré sur l'émission du  $\text{Cr}^{3+}$  (raies  $R_1$ ,  $R_2$ ) devant un PM de réponse spectrale s'étendant de 400 à 900 nm (Figure 28).

Le produit non dopé présente trois pics principaux (B', D' et E'). Lorsque le dopage augmente jusqu'à 250 ppm, les pics A et B disparaissent, et le pic B' se décale vers les basses températures.

Lorsque la teneur est supérieure à 250 ppm, le pic s'élargit et le maximum se décale vers les basses températures avec le dopage (répartition quasi-continue des pièges).

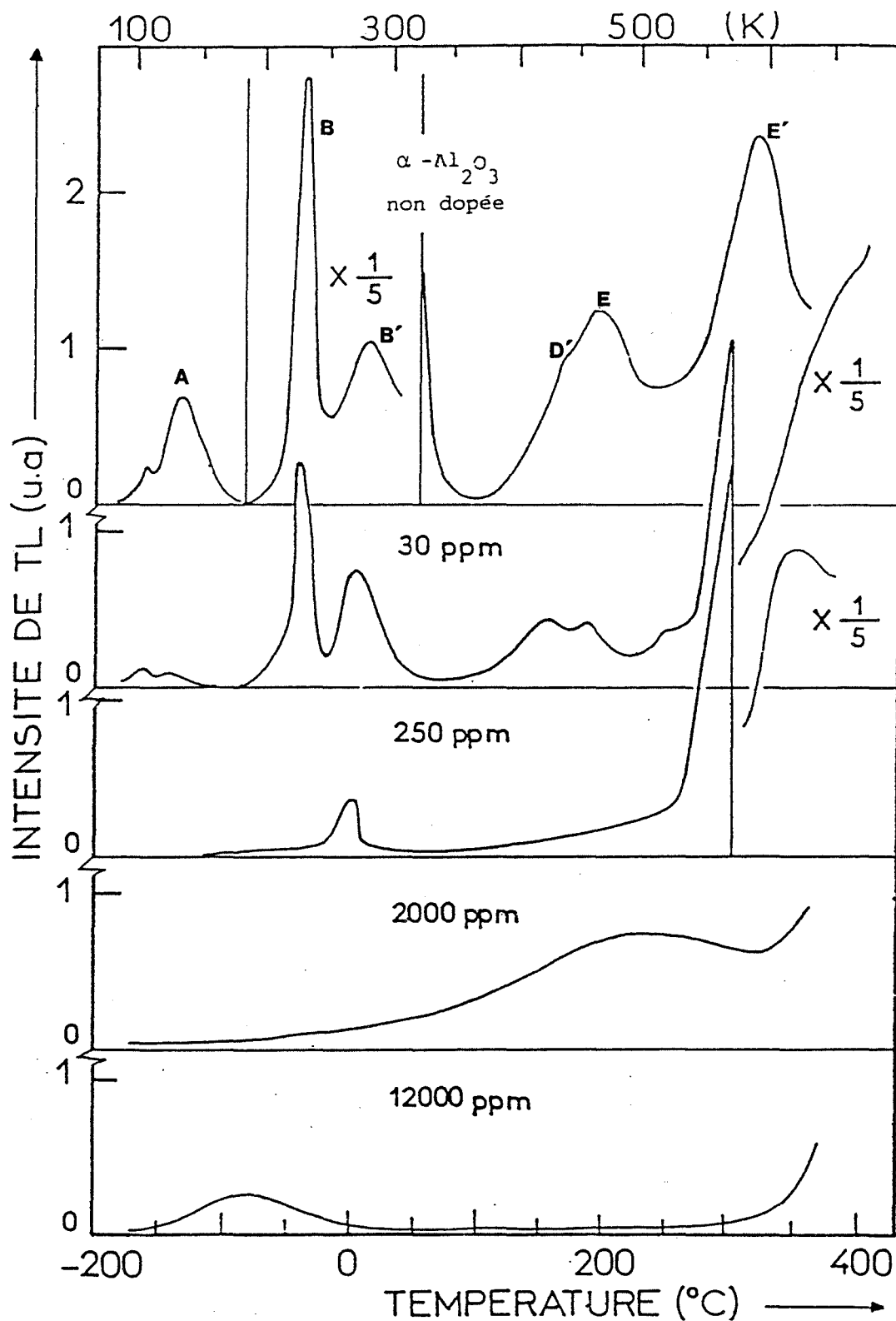


Figure 27 : spectres de T.L. basse température enregistrés entre 200 et 600 nm des aluminés monocristallins

A, B, B', E et E' correspondent aux pics classiquement connus dans l'alumine  $\alpha$ .

Les intensités des pics sont normées en fonction de la masse d'échantillon analysé.

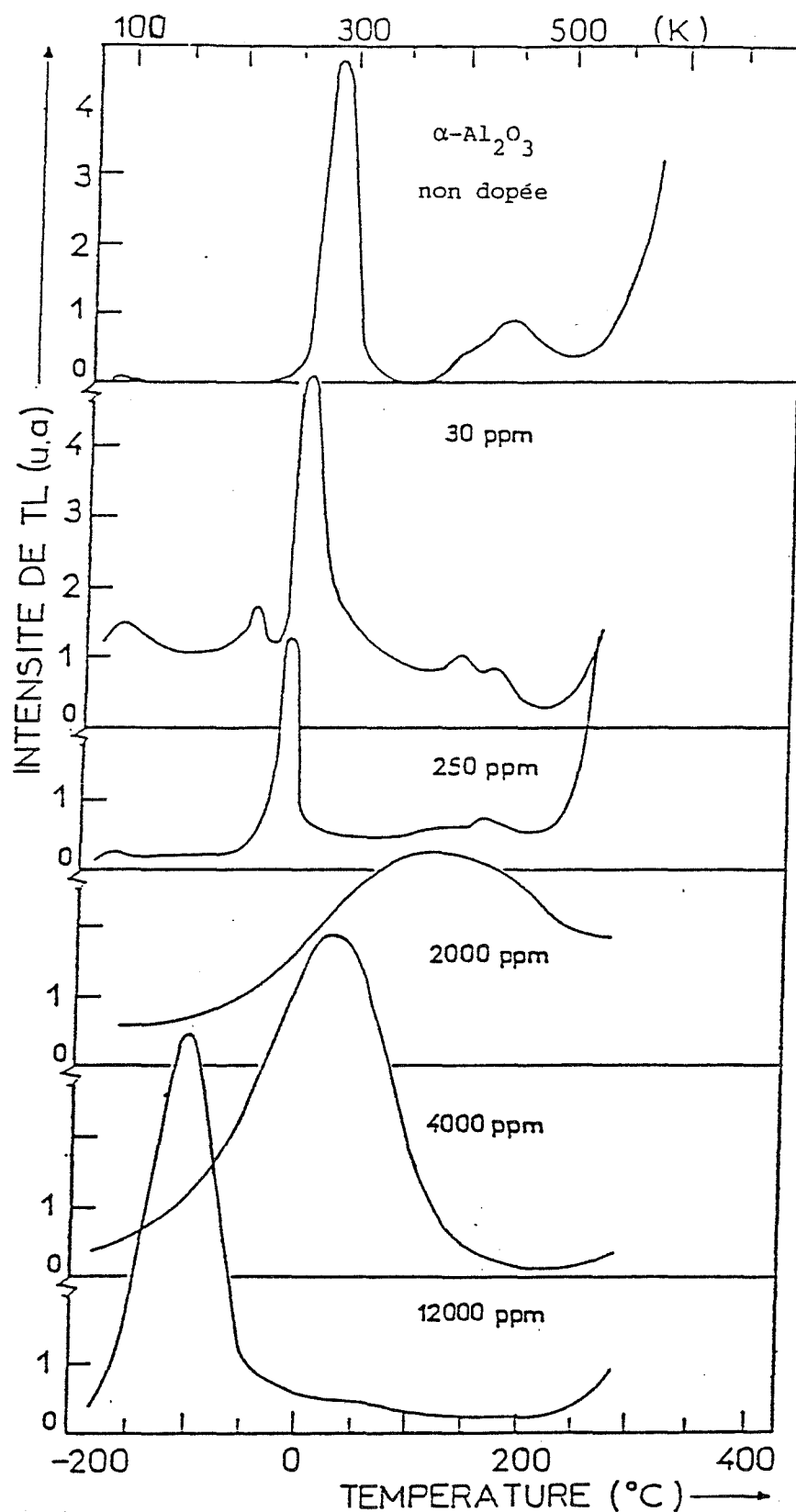


Figure 28 : spectres de T.L. basse température autour de 702 nm des aluminés monocristallins

Les intensités des pics sont normées en fonction de la masse d'échantillon analysé.

Une étude spectrale, entre 250 et 800 nm, des pics B et B' de l'alumine non dopée et dopée révèle trois émissions : l'une vers 300 nm, l'autre vers 410 nm et dans le rouge (Figure 29).

Cette étude n'a pu être réalisée systématiquement en raison de la trop faible intensité des pics.

Ces spectres permettent d'attribuer les émissions de T.L. comprises entre 200 et 600 nm aux centres F (410 nm) et F<sup>+</sup> (325 nm) et celles autour de 700 nm aux ions Cr<sup>3+</sup>.

### **III.4 Emission Exoélectronique Thermostimulée**

Dans le chapitre VI nous verrons que le signal de TE est fonction du temps de broyage. La tranche granulométrique étudiée (20-80  $\mu\text{m}$ ) étant trop grossière, nous n'avons pas mis en évidence de TE.

Les thermogrammes obtenus après une irradiation aux rayons  $\beta$  montrent une grande variété de profils en fonction de la teneur en chrome (Voir Figure 30).

Mais l'influence de l'ajout de chrome la plus remarquable se situe au niveau de la sensibilité du produit face à l'irradiation.

En effet, l'ajout de 25 ppm de Cr<sup>3+</sup> affaiblit la réponse du produit d'un rapport 2, à 250 ppm, ce rapport est porté à 50 et à 800 pour 2000 ppm.

Pour un dopage supérieur à 2000 ppm de Cr<sup>3+</sup>, l'intensité du signal est trop faible pour être enregistrée.

En ce qui concerne le profil des thermogrammes (intensité, température), malgré de notables ressemblances, il est difficile de déceler une quelconque évolution en fonction du dopage.



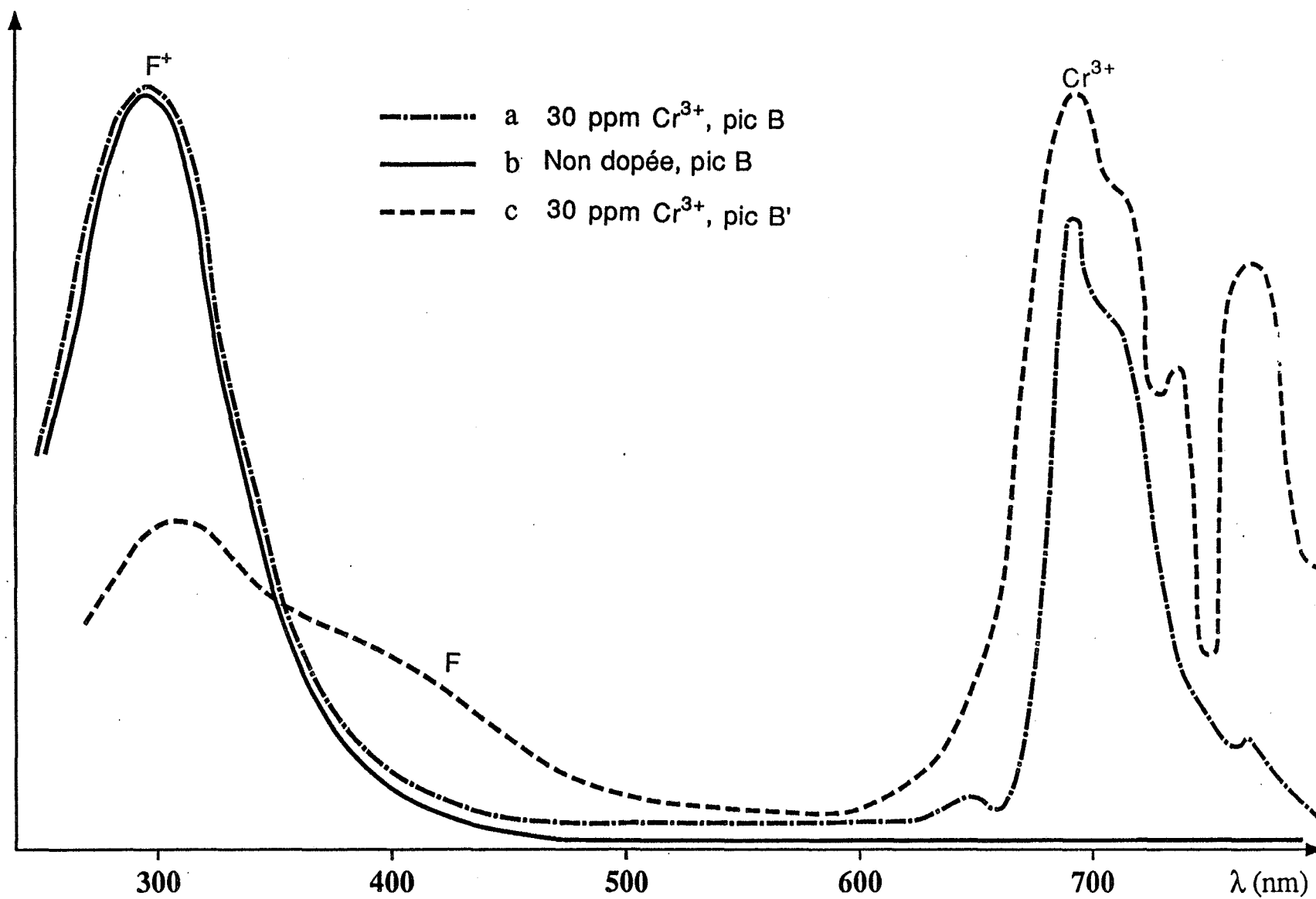
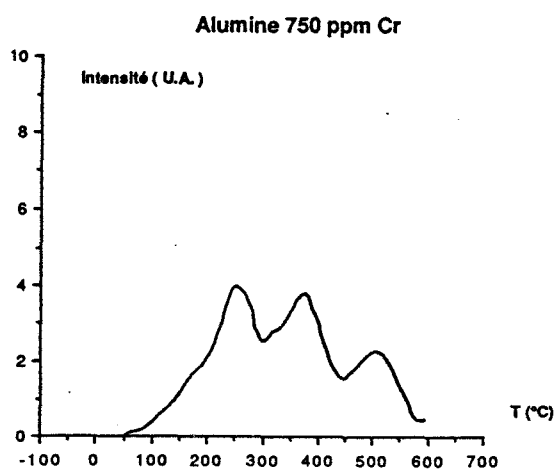
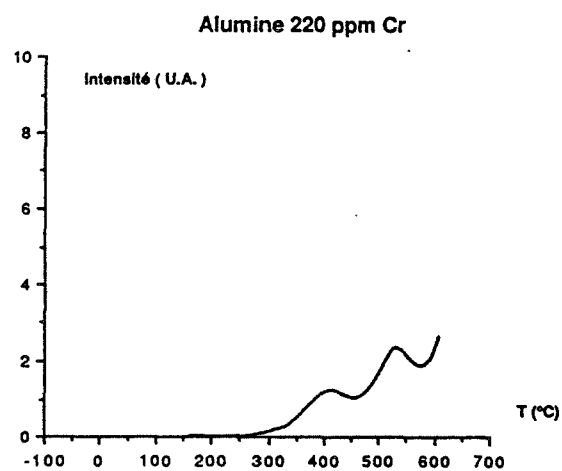
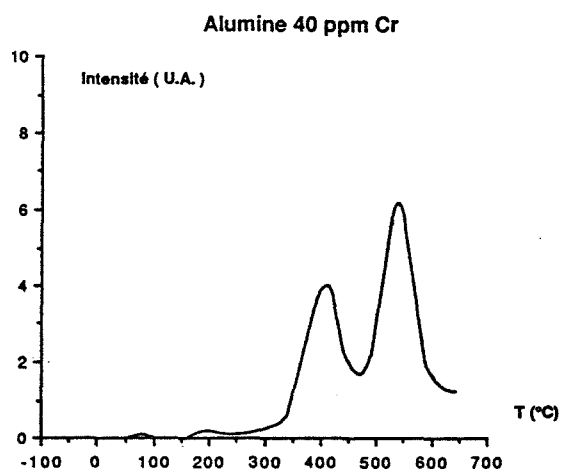
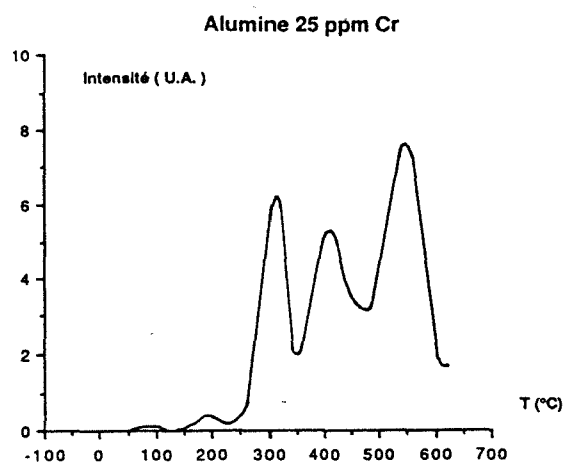
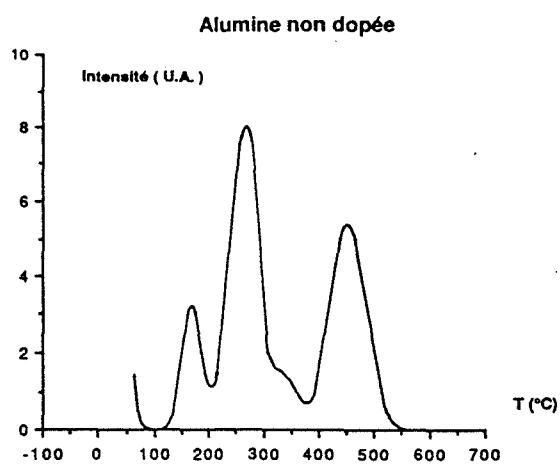


Figure 29 : étude spectrale des pics B et B' de T.L. de l'alumine non dopée et dopée à 30 ppm



**Figure 30 : thermogramme d'E.E.T.S.**

## BIBLIOGRAPHIE

JEFFRIES B.T., BREWER J.D. et SUMMERS G.P.

Photoconductivity and Charge Trapping in  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$

Phys. Rev. (B) 24, 10, 6074-6082, (1981)

LEE et CRAWFORD

Electron Centers in Single cristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Phys. Rev. (B) 1977, 15 (8) 4065-4070

Mc LURE

Comparaison of the crystal field and optical spectra of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and ruby

J. Chem. Phys., 38, (9), 2289-2294, (1963)

POWELL R.C., DI BARTOLO B., BIRANG B. et NAIMAN C.S.

Interaction of Single Ions and Pair Systems in Ruby.

Optical Properties of Ions in Crystal.

Ed. CROSWHITE et MOOS

Interscience plubishers, New-York 1967, P. 207

ROY D.M. et BARKS R.E.

Investigation of the miscibility gap of the system chromia-alumina below 1300°C.

SITTE W. Institut für physikalische und theoretische chemie, Technische Universität Gaz,  
A-8010 Gaz, Austria.

Nature Phys. Sci., 235, 118, (1972)

SUGANO S. et TANABE Y.

Absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$

J. Phys. Soc.Japan, 1958, 880-899

TOLSTOI N.A., LIU SHUN "-Fu et LAPIDUS M.E.

The luminescence kinetics of chromium luminorf P. 133-136, (1961).





# **CHAPITRE 5 :**

## **ROLE DES IONS $\text{Cr}^{3+}$**

### **I. Introduction**

A partir des résultats expérimentaux, nous étudions deux aspects de l'influence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la matrice de l'alumine  $\alpha$ , l'un à l'échelle des défauts ponctuels, l'autre au niveau macroscopique.

- la luminescence des aluminés souligne l'influence du chrome au niveau des défauts ponctuels du solide.
- la fissuration des rubis fortement dopés est conditionnée par la présence du chrome et se situe au niveau macroscopique.

### **II. Rôle des ions $\text{Cr}^{3+}$ sur les phénomènes de luminescence**

Les manifestations lumineuses sont liées aux défauts ponctuels qui, dans la théorie des bandes d'énergie, génèrent des niveaux métastables au sein de la bande interdite.

De nombreux auteurs ont étudié la luminescence des aluminés et nos résultats confrontés à la bibliographie nous permettent de mieux appréhender les phénomènes de fluorescence optique et de thermoluminescence.

#### **II.1 Fluorescence - Excitation optique**

Nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. IV.2 - IV) que :

- Le spectre de fluorescence optique des aluminés dopés au chrome est connu et a fait l'objet d'interprétations.
- La fluorescence observée entre 600 et 800 nm est produite par les ions  $\text{Cr}^{3+}$  présents au sein de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les multiples émissions sont fonction de l'environnement de l'activateur, qu'il soit isolé ou entouré d'autres ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

- Quelle que soit la teneur en chrome, les spectres de fluorescence (ou d'émission) possèdent une raie relativement intense à 693,5 nm. Des mesures plus fines montrent qu'en fait cette raie est un doublet dont les composantes se situent à 692,2 et 693,6 nm (Cf. Chapitre IV, figure 19B).
- Cette émission est liée à la présence des  $\text{Cr}^{3+}$  isolés dans la matrice. Elle est visible même pour des concentrations en  $\text{Cr}^{3+}$  inférieures à 1 ppm. Cette constatation donne une idée de la sensibilité de la méthode de mesure utilisée.
- Une émission située entre 740 et 800 nm n'est détectable que pour les produits dopés à plus de 750 ppm et s'intensifie avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$ . Cette dernière est attribuée à des interactions entre plus de deux ions  $\text{Cr}^{3+}$ , interactions provoquées par leurs rapprochements (Cf. Chapitre IV, figure 19A).

Ainsi, nous observons deux émissions caractéristiques :

- à 693,5 nm provoquée par les ions  $\text{Cr}^{3+}$  isolés dans la matrice (Doublet  $R_1, R_2$ ).
- à 774 nm due au rapprochement des ions  $\text{Cr}^{3+}$  entre eux.

L'intensité du doublet ( $R_1, R_2$ ) augmente en fonction du dopage, passe par un maximum pour le produit dopé à 4000 ppm puis diminue à cause de l'extinction par concentration (Figure 2).

Ce comportement est classiquement observé. C'est le cas par exemple de la fluorescence du  $\text{CaWO}_4$  dopé avec différentes terres rares (Figure 2). L'hypothèse généralement admise impute cette évolution au rapprochement des activateurs de la luminescence. MEDLIN, par exemple, estime en ce qui concerne la calcite dopée au  $\text{Mn}^{2+}$  qu'il y a "quenching" lorsque 2 ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont distants de 2,5 sites (MEDLIN 1968).

Le groupe de raies centrées autour de 774 nm caractéristique des interactions entre plus de deux ions  $\text{Cr}^{3+}$  n'apparaît qu'à partir de 750 ppm ; son intensité croît entre 750 et 12000 ppm et aucun maximum n'est observé.

Ainsi, l'augmentation de la teneur en chrome de nos alumines se traduit par :

- une variation de l'intensité de la raie à 693,5 nm ("quenching" par concentration) avec un maximum à 4000 ppm (Figure 1).
- l'augmentation de l'intensité du groupe de raies autour de 774 nm.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliciter ce double phénomène :

#### *a. La répartition des ions $\text{Cr}^{3+}$ est homogène*

Dans ce cas, lorsque la concentration en  $\text{Cr}^{3+}$  est de 4000 ppm, un calcul approché montre que deux  $\text{Cr}^{3+}$  sont séparés en moyenne par cinq ions  $\text{Al}^{3+}$ . Nos résultats indiquent donc que six distances inter-atomiques sont suffisantes pour générer le "quenching" des ions  $\text{Cr}^{3+}$  isolés.

Si le taux de dopage augmente, la distance entre deux activateurs diminue, ce qui implique une baisse de l'intensité de la raie à 693,5 nm et une augmentation de celle du groupe de raies autour de 774 nm qui, rappelons le est caractéristique des interactions entre plus de 2 ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

Ainsi, les intensités des raies situées à 693,5 et 774 nm, observées sur un échantillon donné, sont représentatives de la distance moyenne séparant 2 atomes de  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### *b. La répartition des ions $\text{Cr}^{3+}$ est inhomogène*

Pour les solutions très diluées ces imperfections n'entraînent pas d'interactions entre activateurs donc l'on peut considérer que tous les ions  $\text{Cr}^{3+}$  présents sont isolés.

Sur le spectre du produit dopé à 750 ppm apparaît le groupe de raie à 774 nm caractéristique d'aggrégats de chrome.

Au-delà de 750 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ , la quantité d'ions regroupés n'est plus négligeable.

Nous pouvons considérer que nous sommes en présence de deux populations d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  :

- l'une dont les ions sont suffisamment loin les uns des autres pour avoir un comportement d'ions isolés (693,5 nm).
- l'autre constituée de groupements d'activateurs qui interagissent entre eux (774 nm).

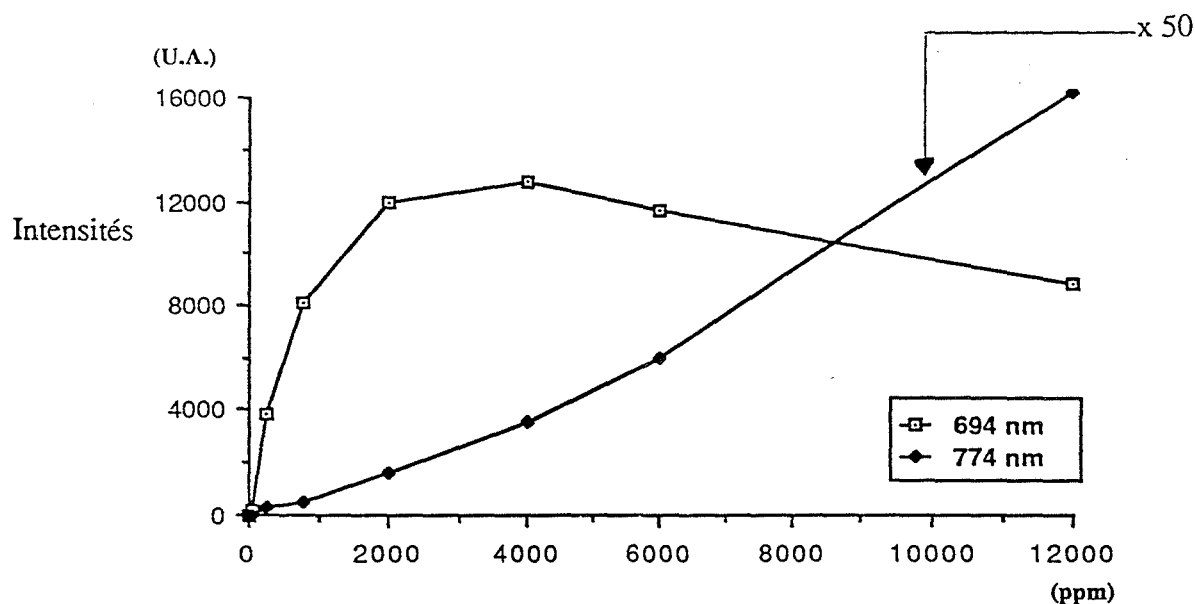
A partir de 4000 ppm, la répartition devient telle que la quantité d'ions isolés diminue au profit de la population des ions regroupés. Ainsi, l'intensité du doublet  $R_1 R_2$  (693,5 nm) diminue, celle de la raie à 774 nm augmente.

Dans ce cas, les intensités des raies à 693,5 et 774 nm sont fonction de la quantité d'ions respectivement isolés et regroupés.

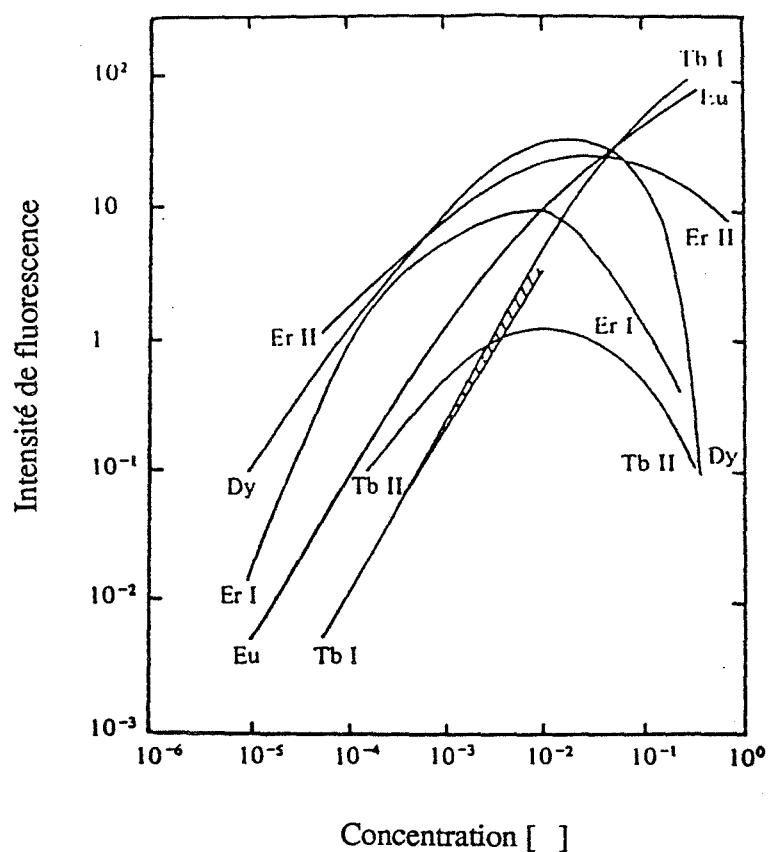
En résumé, deux hypothèses sont envisageables pour expliquer les modifications d'intensité des raies à 693,5 et 774 nm en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  :

- 1- Répartition homogène des ions  $\text{Cr}^{3+}$  : les intensités des raies sont fonction de la distance entre deux activateurs.
- 2- Répartition inhomogène : les intensités des raies sont fonction du nombre d'activateurs isolés et regroupés.





**Figure 1 : intensité des raies caractéristique à 693,5 et 774 nm du spectre de fluorescence optique des aluminés dopées**



**Figure 2 : quenching par concentration de terres rares dopant  $\text{CaWO}_4$  :**

Dy - Er I - Er II - Eu - Tb I - Tb II

d'après Van Utert (1960) et Nambi (1979)

## II.2 La thermoluminescence

Les résultats de thermoluminescence complètent les renseignements apportés par la fluorescence optique.

### II.2.1 La tribothermoluminescence

La courbe figure 3 montre l'évolution de la T.T.L. en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$ , avec une anomalie à 4000 ppm. Cette courbe pourrait s'interpréter par la superposition de 2 courbes de profil analogue à la fluorescence optique (Figure 1).

- a : caractéristique des ions  $\text{Cr}^{3+}$  isolés.
- b : caractéristique des interactions  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ .

Ce n'est pas le cas, en effet, une étude spectrale de TTL à 693,5 et 778 nm (Figure 4) indique que les courbes en fonction du taux de  $\text{Cr}^{3+}$  présentent un maximum à 4000 ppm.

Cette discontinuité ne peut donc être attribuée au phénomène de "Quenching" par concentration pour deux raisons :

- les deux émissions à 686 et 778 nm évoluent de la même façon.
- l'intensité de T.T.L. du produit dopé à 12000 ppm est supérieure à celle du produit dopé à 4000 ppm

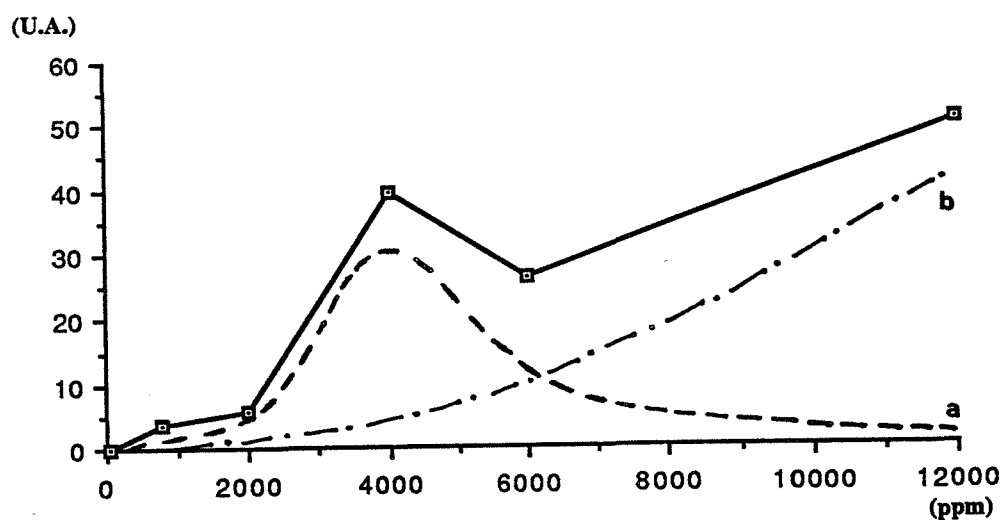
### II.2.2 La thermoluminescence

Les évolutions des pics de T.L. montrent de façon globale :

- une atténuation de l'intensité des pics entre 200 et 600 nm avec la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$
- l'affaiblissement de l'émission des centres F et  $\text{F}^+$  avec la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  ; cela n'indique pas la disparition de ces défauts, mais s'explique par le fait que leur émission se situe autour de l'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$ . L'émission de volume est absorbée par  $\text{Cr}^{3+}$  et réémise à 693,5 nm. Il y a transfert d'énergie.

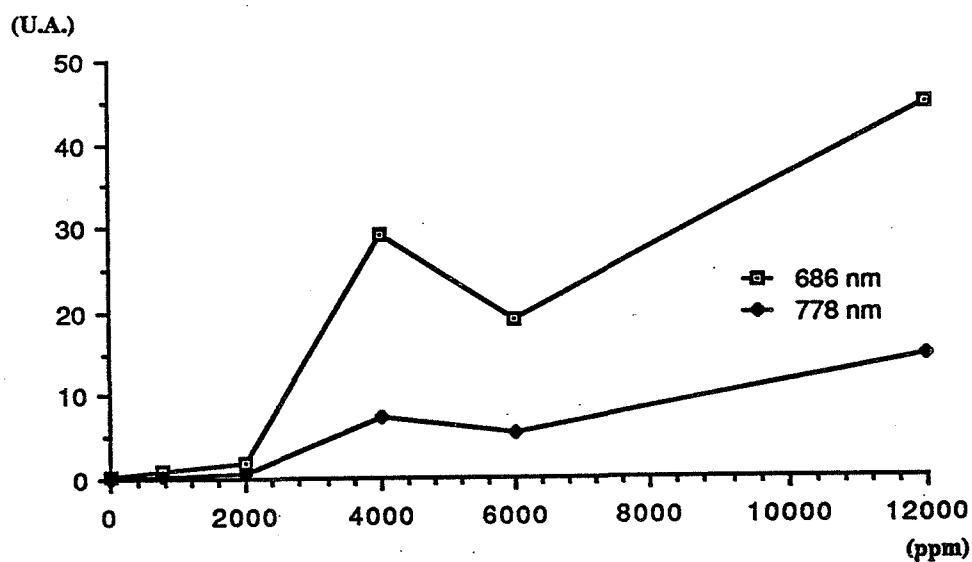
La forte variation des pics de T.L. en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  pour l'émission du  $\text{Cr}^{3+}$  (693,5 nm) uniquement (Fig. 24, chap. IV) n'a pu nous donner des renseignements importants. On peut noter néanmoins deux types de spectres :

- jusqu'à 250 ppm, avec une structure de niveaux pièges bien définis (pics étroits)
- à partir de 2000 ppm, répartition quasi continue de pièges (large pic de T.L.) qui pourrait être associée aux aggrégats de  $\text{Cr}^{3+}$  modifiant l'énergie des centres de piégeage.



**Figure 3 :**

- Evolution de l'intensité de la T.T.L. des aluminés en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$
- a et b représentant des courbes hypothétiques
- .-



**Figure 4 :** évolution de la T.T.L. à 686 englobant la raie à 693,5 nm et 778 nm représentant le groupe de raie à 774 nm en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  des aluminés

## II.3 Conclusion

L'introduction de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans le réseau de l'alumine  $\alpha$  modifie beaucoup les spectres de fluorescence optique et de thermoluminescence.

Les spectres de fluorescence optique sont conformes à la bibliographie et nous avons émis deux hypothèses concernant la représentativité des émissions à 693 et 774 nm, en fonction de la répartition des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la matrice :

- Répartition homogène :  
Les intensités des raies sont fonction de la distance entre deux activateurs ( $\text{Cr}^{3+}$ ).
- Répartition non homogène :  
Les intensités des raies représentent le nombre d'activateurs isolés (693 nm) et regroupés (774 nm).

L'interprétation des spectres de thermoluminescence est très complexe. L'affaiblissement de l'émission des centres F et  $\text{F}^+$  avec l'addition de  $\text{Cr}^{3+}$ , s'explique du fait que la bande d'absorption de  $\text{Cr}^{3+}$  correspond à la bande d'émission de ces centres.

Cependant, nous ne pouvons que constater la modification du profil des spectres avec la teneur en chrome.

## III. Rôle des ions $\text{Cr}^{3+}$ sur les phénomènes de fissuration

### III.1 Description du phénomène

Au cours du chapitre traitant de l'élaboration des monocristaux nous avons énuméré les différents problèmes rencontrés par l'utilisation de la méthode de Verneuil.

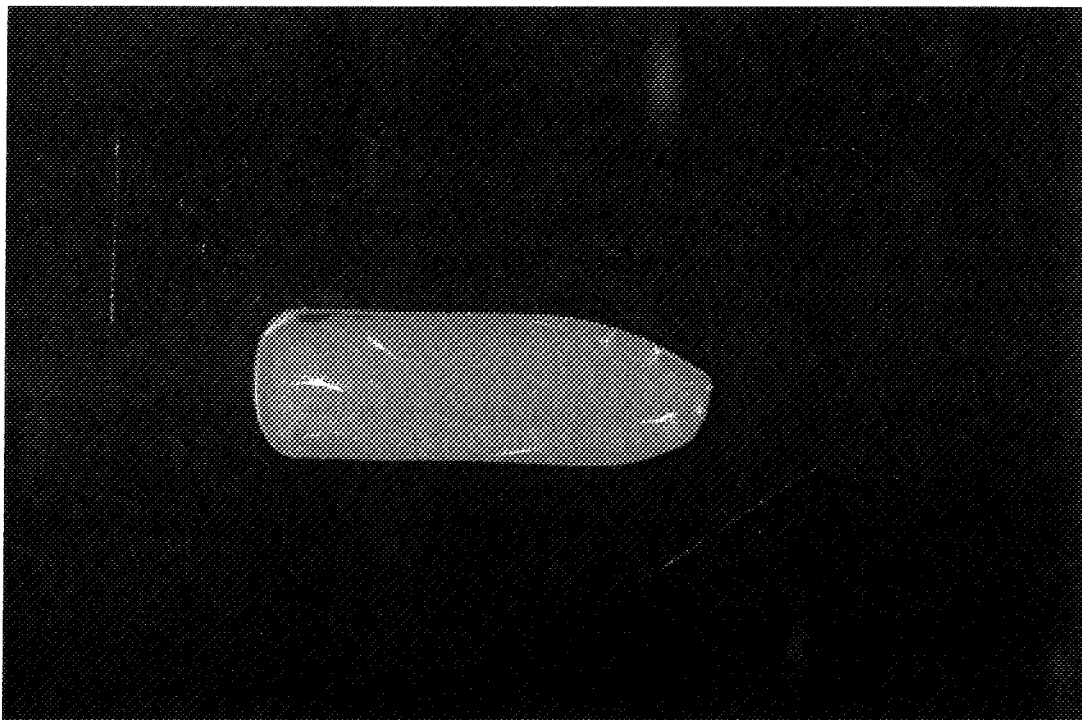
L'un d'entre eux a tout particulièrement attiré notre attention : la mauvaise tenue mécanique des monocristaux fortement dopés au chrome. Ce phénomène, gênant puisqu'il rend le monocristal inutilisable, se traduit par l'apparition de macrofissures, de l'ordre du centimètre, détectables par simple contrôle visuel (Photo). Il se rencontre essentiellement pour les produits dopés à 12000 ppm, rarement pour ceux dopés à plus faible teneur.

Les fissures sont parfois nombreuses et peuvent même entraîner l'éclatement du monocristal dans son four d'élaboration.

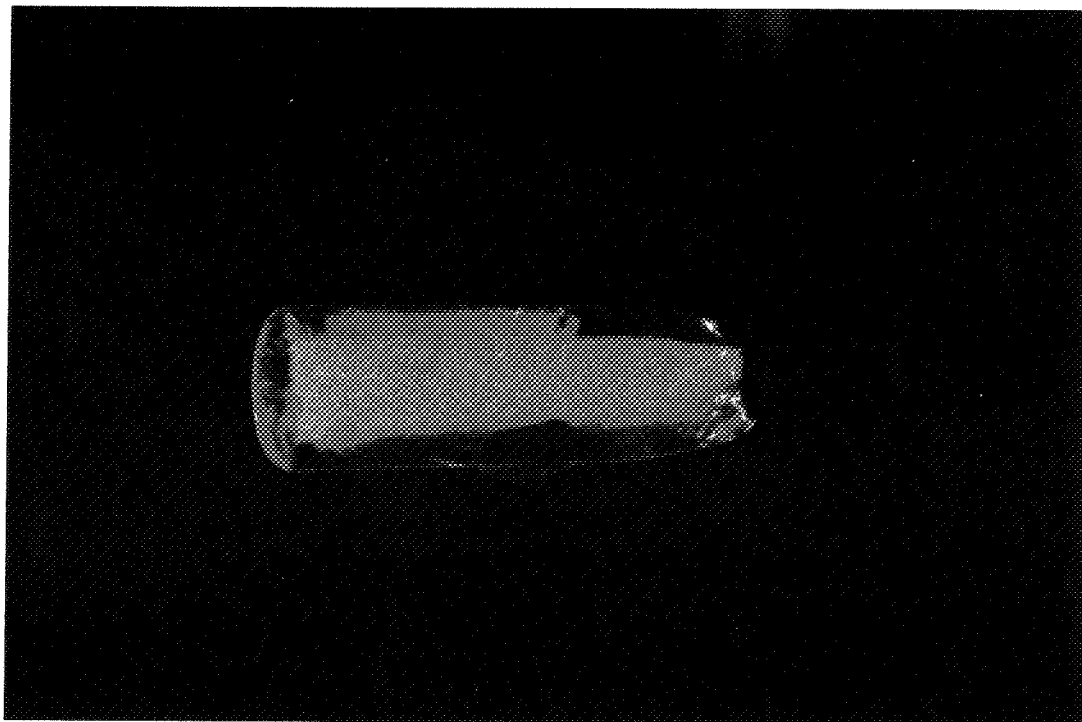
L'observation des échantillons permet de constater que les fissures peuvent parfois n'altérer que la moitié d'un monocristal.

Certains monocristaux partagés en deux présentent des fissures sur une seule demi-boule.

## Fissuration des monocristaux d'alumine fortement dopés



Rubis non fissuré



Rubis fissuré

Deux lots de monocristaux, fortement dopés, sont préparés en fonction de la présence ou non de macrofissures : monocristaux fissurés ou non fissurés.

### **III.2 Comparaison des échantillons**

Comme nous l'avons déjà signalé, la fissuration intervient essentiellement sur les produits très dopés, ce phénomène semble donc lié à la présence du chrome dans le réseau.

Ainsi, nous orientons nos investigations sur le chrome. Deux méthodes sont à notre disposition, à savoir :

- la microscopie électronique à balayage
- la fluorescence optique.

#### **III.2.1 Microscopie électronique à balayage**

En partant de l'hypothèse que les fissures peuvent être amorcées par une surconcentration locale en ions  $\text{Cr}^{3+}$ , nous avons tenté de doser la concentration en divers points du monocristal (les abords de fissure - les parties non fissurées).

Cependant, lors de cette étude, nous nous sommes heurtés à deux problèmes importants :

- le repérage des fissures est impossible par M.E.B., car celles-ci sont repérées par transparence, et le M.E.B. n'observe que la surface de l'échantillon.
- par la microsonde, le seuil de détection du chrome est atteint, puisque le pic du chrome est obtenu mais l'incertitude sur le dosage quantitatif, pour une aussi faible concentration, est trop importante.

La microscopie électronique à balayage et la microsonde ne sont donc pas adaptées pour résoudre notre problème.

#### **III.2.2 La fluorescence optique**

Par la mesure de l'intensité du doublet  $R_1 R_2$  et de la bande centrée autour de 774 nm, la fluorescence optique nous apporte deux renseignements :

- la teneur en chrome de l'échantillon
- l'entourage des activateurs.

La surface d'investigation de cette méthode est de l'ordre du centimètre carré. Il est donc impossible de faire des pointages précis aux abords des fissures.

Cette étude a été menée dans un premier temps sur des échantillons pulvérulents puis dans un second sur des échantillons massifs.

#### III.2.2.1 Echantillons pulvérulents

Les monocristaux, fissurés ou non, sont réduits en poudre, puis sélectionnés en deux tranches granulométriques :

- inférieurs à 80  $\mu\text{m}$ .
- de 80 à 500  $\mu\text{m}$

Les résultats sont exprimés sous forme de rapport d'intensité des deux émissions caractéristiques :

$$I_{693 \text{ nm}}/I_{774 \text{ nm}}$$

Cette expression des résultats nous permet de nous affranchir des erreurs expérimentales : problème de réglage du porte-échantillon. En effet, si l'appareil est mal réglé, l'intensité de tout le spectre diminue, mais le rapport des intensités des raies caractéristiques reste constant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5. Ces résultats nous conduisent à faire plusieurs constatations :

- A granulométrie égale, les rapports d'intensité des produits fissurés sont toujours supérieurs à ceux des produits non fissurés.
- Les rapports d'intensité de la tranche granulométrique la plus fine ( $\varnothing < 80 \mu\text{m}$ ) sont inférieurs à ceux de la tranche granulométrique plus grossière ( $80 \mu\text{m} < \varnothing < 500 \mu\text{m}$ ).
- La reproductibilité des mesures est de 8 à 14 % et provient principalement de l'hétérogénéité de la poudre.

Afin d'approfondir le rôle de la granulométrie, une deuxième série d'essais est effectuée sur six échantillons et sur trois tranches granulométriques :

- inférieur à 80  $\mu\text{m}$ .
- de 80 à 250  $\mu\text{m}$
- de 250 à 500  $\mu\text{m}$

**Remarque importante :**

Sur les six échantillons analysés, quatre d'entre eux doivent retenir notre attention.

En effet, ces quatre échantillons proviennent de deux boules, constituées d'une moitié fissurée et l'autre non fissurée.

Ainsi, pour ces deux boules, les moitiés non fissurées seront notées A et B et les moitiés fissurées correspondantes seront notées respectivement A' et B' (Tableau 6).

Les deux autres échantillons fissurés et non fissurés qui proviennent de deux boules différentes seront notés respectivement Y et X (Tableau 7).

A partir des résultats obtenus (Tableaux 6 et 7), nous observons :

- Une reproductibilité meilleure des résultats : 5 %.
- A une exception près (produit fissuré Y), les rapports d'intensité des produits fissurés sont supérieurs, pour une même granulométrie aux rapports d'intensité des produits non fissurés.
- Les rapports d'intensité augmentent continuellement en fonction de la granulométrie.

Monocristaux	I (774 nm) / I (693 nm) = R	
	500 $\mu\text{m}$ > $\varnothing$ > 80 $\mu\text{m}$	80 $\mu\text{m}$ > $\varnothing$
Non fissurés	6,5 / 14,4 = 0,461 7,5 / 12,9 = 0,520	6,5 / 14,4 = 0,451 7,5 / 14,9 = 0,503
	8 / 15,7 = 0,510 6,7 / 12,9 = 0,520	5,0 / 15,2 = 0,329
Fissurés	9,0 / 14,4 = 0,625	6,3 / 12,7 = 0,496
	9,2 / 15,2 = 0,605 9,1 / 17,3 = 0,525 9,1 / 14,9 = 0,610	7,1 / 15,3 = 0,465
	7,5 / 14,0 = 0,535 7,7 / 14,5 = 0,525	6,0 / 14,4 = 0,416

**Tableau 5**



Monocristaux	I (774 nm) / I (693 nm) = R		
	500 µm > ø > 250 µm	250 µm > ø > 80 µm	80 µm > ø
Non fissurés	7,3 / 13,5 = 0,544	8,4 / 16,9 = 0,496	4,9 / 11,8 = 0,419
	7,2 / 13,8 = 0,528	7,9 / 16,3 = 0,485	5,1 / 12,8 = 0,396
Fissurés	5,6 / 16,8 = 0,334	6,4 / 21,1 = 0,302	4,1 / 15,2 = 0,270
	5,2 / 15,7 = 0,327	6,4 / 20,5 = 0,309	3,8 / 14,7 = 0,255

**Tableau 6**

Monocristaux		I (774 nm) / I (693 nm) = R		
		500 µm > ø > 250 µm	250 µm > ø > 80 µm	80 µm > ø
Non fissurés	A	7,1 / 14,8 = 0,481 6,8 / 14,6 = 0,462	7,5 / 17,1 = 0,432 6,9 / 16,8 = 0,411	5,0 / 14,6 = 0,344 5,0 / 14,1 = 0,355
	B	6,5 / 13,8 = 0,467 6,1 / 14,0 = 0,436	7,5 / 19,2 = 0,388 6,9 / 18,2 = 0,379	5,0 / 15,7 = 0,318 4,7 / 14,5 = 0,324
Fissurés	A'	10,1 / 14,7 = 0,688 7,4 / 11,7 = 0,631	9,3 / 16,9 = 0,547 8,7 / 15,9 = 0,544	7,2 / 15,2 = 0,473 6,7 / 14,3 = 0,467
	B'	8,3 / 12,9 = 0,642 7,3 / 11,7 = 0,624	9,0 / 16,5 = 0,542 8,5 / 15,7 = 0,537	

**Tableau 7**

## Discussion

D'après les résultats obtenus, nous sommes en mesure de différencier les produits provenant de rubis fissurés et non fissurés, par détermination, pour une granulométrie donnée, du rapport des intensités des pics de fluorescence situés à 774 et 693,5 nm.

Cependant, pour avancer dans la compréhension du phénomène, il est indispensable d'observer indépendamment les évolutions des deux bandes d'émission.

Les valeurs moyennes indiquent que si les rapports des intensités des rubis fissurés sont supérieures de 30 % à ceux des rubis non fissurés, ce n'est pas imputable à l'intensité du pic situé à 693,5 nm.

En effet, la raie caractéristique des ions  $\text{Cr}^{3+}$  isolés semble peu influencée par le critère fissuré - non fissuré : suivant la granulométrie, l'intensité de ce pic peut même être supérieure pour des rubis fissurés par rapport à des monocristaux non fissurés.

Il n'en est pas de même pour le pic situé à 774 nm dont l'intensité est supérieure de 18 à 40 % suivant la granulométrie pour les rubis fissurés.

Ainsi, l'étude effectuée sur les produits pulvérulents indique que c'est l'intensité du pic à 774 nm, caractéristique des interactions Cr-Cr, qui permet de différencier les produits fissurés et non fissurés.

Tous ces résultats concordent parfaitement, à une exception près : le produit fissuré Y.

Pour ce produit, les résultats sont les suivants :

- le rapport des intensités est inférieur de 80 à 100 % suivant la granulométrie aux valeurs moyennes des monocristaux fissurés
- de même, l'intensité du pic situé à 774 nm est inférieur d'environ 30 %
- l'intensité de la raie à 693,5 nm est supérieure de 40 à 70 % suivant la tranche granulométrique.

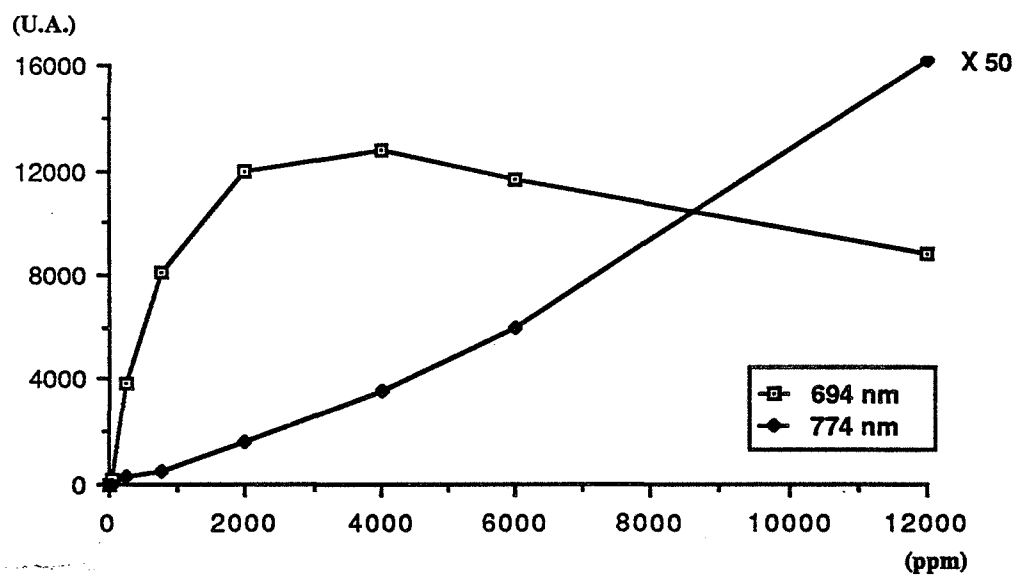
Ainsi, la petite valeur du rapport d'intensité est due à la faible intensité du pic à 774 nm mais aussi à la forte intensité du pic (doublet  $R_1 R_2$ ) à 693,5 nm.

Cet échantillon est le seul cas pour lequel le pic situé à 693,5 nm joue un rôle dans l'évolution du rapport.

Examinons les courbes (Figure 8) de l'intensité des pics à 693,5 et 774 nm en fonction de la concentration en chrome des monocristaux d'alumine.

Nous avons montré que pour la majorité des échantillons, seul le pic à 774 nm évolue. Alors que pour le produit Y, l'intensité du pic à 774 nm diminue et celle à 693,5 augmente. Ces points reportés sur ces courbes montrent que ce produit n'est dopé qu'à 10000 ppm pour 12000 pour les autres produits.

Ainsi, puisqu'il est moins dopé, le produit Y ne peut être comparé aux autres.



**Figure 8 : intensité des raies caractéristique à 693,5 et 774 nm du spectre de fluorescence optique des aluminés dopées**

## **Influence de la granulométrie**

L'étude des rapports d'intensité des pics caractéristiques en fonction de la granulométrie montre qu'il augmente avec la taille des grains.

Cependant, les tableaux 5, 6 et 7 indiquent l'influence de la granulométrie sur l'intensité des pics à 693,5 et 774 nm.

L'évolution est différente : l'intensité de ces raies présente un maximum pour la granulométrie intermédiaire.

Une telle évolution peut difficilement s'expliquer par l'influence d'un seul paramètre. A notre avis, cela peut s'expliquer par la combinaison de plusieurs facteurs, tels que :

- le remplissage de la cellule d'analyse varie suivant la granulométrie de la poudre. Les phénomènes d'empilement de grains influent sur la densité du lit de poudre. Ainsi, la masse de produit analysé varie avec la granulométrie
- les phénomènes de réfraction, diffusion ou de réflexion varient avec la taille des particules ; cela explique que le rendement de luminescence évolue avec la finesse des particules (Cf. thermoluminescence).

### **III.2.2.2. Echantillons massifs**

Par une simple modification du porte-échantillon il est possible d'analyser directement le produit massif.

Cette étude est effectuée sur une boule dont une moitié est fissurée et l'autre pas.

La surface observée pour chaque demie-boule est la surface de séparation, seule surface suffisamment plane pour permettre cette étude.

L'analyse par fluorescence optique est effectuée symétriquement sur chaque demi-boule, à cinq hauteurs différentes, distantes d'environ un centimètre.

Les résultats (Tableau 9) indiquent que les rapports d'intensités obtenus sur la moitié fissurée sont supérieurs à ceux de la moitié non fissurée.

Cependant, contrairement aux échantillons pulvérulents, la différence entre les deux échantillons ne peut se faire à partir de l'intensité de la raie à 774 nm (Voir tableau 9).

En effet, les surfaces d'analyse n'étant pas planes, l'intensité du spectre est perturbée par les phénomènes de réflexion.

La détermination du rapport des intensités permet dans ce cas de s'affranchir des phénomènes de réflexion.

Tout se passe donc comme si l'intensité du pic à 693,5 nm permettait de normer le spectre.

H (cm)	I (774 nm) / I (693 nm) = R	
	Non fissuré	Fissuré
1	4,1 / 15,8 = 0,260	4,75 / 15,4 = 0,309
2	4,1 / 16,6 = 0,247	4,0 / 14,0 = 0,286
3	4,35 / 16,1 = 0,271	5,2 / 15,1 = 0,341
4	3,95 / 15 = 0,263	3,5 / 11,7 = 0,301
5	1,1 / 15,3 = 0,268	4,3 / 13,2 = 0,326

**Tableau 9**

Le rapport d'intensité évolue en fonction de la hauteur de la mesure, cette tendance est identique pour les deux moitiés.

### III.3 Conclusion

Par fluorescence optique, nous avons pu différencier les rubis fissurés et non fissurés par la mesure :

- de l'intensité du pic situé à 774 nm lorsqu'il s'agit de poudres
- du rapport des intensités des pics à 774 nm et à 693 nm pour les monocristaux. Dans ce cas, en effet, l'intensité du pic à 693 nm permet de normer le spectre afin d'atténuer les perturbations dues aux phénomènes de réflexion.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la fissuration des rubis ne peut pas être liée à des variations de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$ .

En effet, pour des rubis fissurés, seule l'intensité du groupe de raies situées à 774 nm augmente. Or comme on l'a vu, une augmentation de la teneur en chrome implique non seulement cette évolution mais aussi la diminution de l'intensité du pic à 693 nm ("quenching"), ce que nous n'avons pas observé. De plus, nous avons constaté que certaines boules présentaient une moitié fissurée et l'autre pas, or il est difficilement envisageable, compte-tenu du mode de synthèse que la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  varie d'une moitié à l'autre.

Le groupe de raies situées autour de 774 nm est attribué aux interactions entre groupes d'activateurs rapprochés. Il semble donc que la fissuration soit provoquée par des "réarrangements" d'atomes de Cr différents.

Un mauvais centrage du monocristal dans le four d'élaboration pourrait induire des gradients de température permettant des réarrangements différents.

Nous n'avons cependant pas eu accès aux fours de synthèse pour vérifier cette hypothèse.

## BIBLIOGRAPHIE

MEDLIN

In thermoluminescence of geological materials

Ed. Mc Dougall DJ p. 193, Acad. Press. London, (1968)

NAMBI K.S.V.

PACT, 3, 291, (1979)

VAN UTERT L.G.

J. Electrochem., 107, 803, (1960).









## **CHAPITRE 6 :**

### **LE BROYAGE**

#### **I. Généralités sur le broyage**

Le broyage est une étape essentielle dans de nombreux processus de fabrication, dans la mesure où elle influe non seulement sur la taille des particules mais aussi sur les propriétés chimiques et physiques des solides.

L'effet le plus manifeste du broyage est la réduction des fragments cristallins ce qui augmente la surface spécifique des poudres et le nombre de contacts entre grains.

Cependant, la surface spécifique n'est pas le seul facteur intervenant dans la réactivité des poudres. Ce dernier aspect représente dans de nombreuses industries et notamment les industries céramiques un enjeu économique important. C'est pourquoi, notre laboratoire s'est depuis plusieurs années intéressé à l'aspect physique du broyage.

Le travail que nous avons réalisé représente donc le complément de plusieurs études.

Nous présenterons donc un bref rappel des travaux effectués antérieurement par TURPIN (1985) sur une alumine polycristalline et les modèles qui en ont découlé. Pour les besoins de cette étude, nous ne traiterons que des expériences réalisées sur l'alumine, objet de notre travail.

#### **II. Rappels**

L'étude préliminaire a consisté à observer l'évolution des signaux de Triboémission (T.E.) et d'émission exoélectronique thermostimulée (E.E.T.S.) d'une alumine polycristalline péchiney LS 20 en fonction du temps de broyage.

La comminution a été réalisée à partir d'un broyeur à percussion dangoumau, dont l'action est essentiellement de l'écrasement.

Cette étude a tout d'abord mis en évidence l'évolution de la taille des particules par mesure B.E.T. et par étude des profils de raies de diffraction des rayons X.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par nos méthodes de caractérisation des défauts, à savoir la T.E. et l'E.E.T.S.

Ces techniques ont révélé deux types de défauts ponctuels dont l'évolution au cours du broyage est différente.

Tandis que l'intensité des signaux d'E.E.T.S. diminue régulièrement avec le temps de broyage, celle des signaux de T.E. représente un maximum pour une durée de broyage à 40 minutes (Figures 1 et 2).

Une évaluation du volume du signal exoémissif en fonction de la taille des grains a prouvé qu'il n'évolue que très peu en fonction de la taille des particules et que cette évolution ne peut expliquer à elle seule la diminution constante du signal d'E.E.T.S. et encore moins le maximum d'intensité du signal de T.E.

L'évolution des défauts caractérisés par T.E. nous conduisent à penser que deux phénomènes interviennent : tout d'abord, dans les premiers instants du broyage une augmentation des défauts doit avoir lieu. Ces défauts sont dispersés sur des grains de grande dimension et ont une faible probabilité de se réarranger. Lorsque les grains sont plus petits et que la quantité de défauts pourrait encore augmenter, un réarrangement peut intervenir et la guérison de plus en plus poussée de tels défauts conduit à la diminution de l'intensité des pics de T.E.

Tandis que dans le cas des expériences d'E.E.T.S. excitées par rayons  $\beta$ , seule la phase de guérison est visible.

Pour interpréter de façon plus approfondie ces résultats, D. TURPIN (1985) a utilisé plusieurs techniques complémentaires telles que l'élargissement des raies de diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission (M.E.T.).

L'utilisation de plusieurs broyeurs a aussi permis de tester leur efficacité.

Les résultats obtenus ont été en ce qui concerne le vibrobroyeur Aurec similaires aux précédents en T.E. et en E.E.T.S.

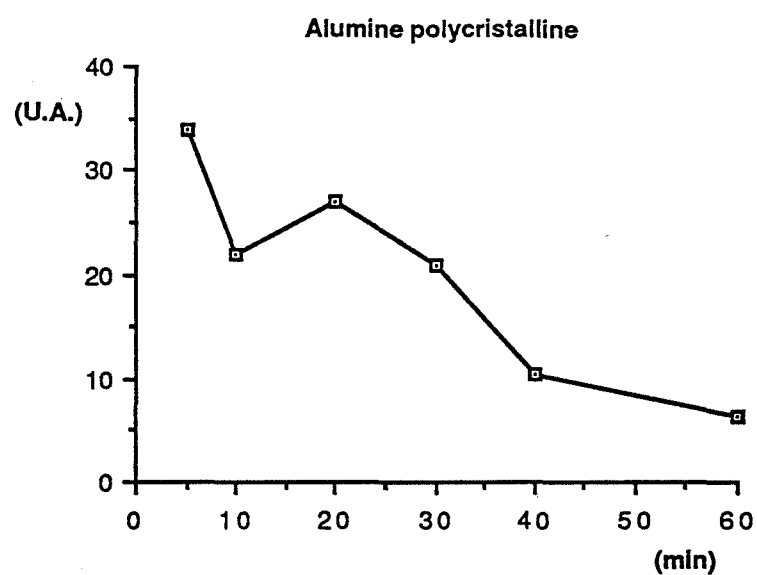
La comparaison des alumines broyées par les différents types de broyeurs a révélé que le maximum de triboémission correspondait à une taille critique de particules déterminée par surface B.E.T.

Parallèlement, l'étude par élargissement des raies de diffraction des rayons X a permis de quantifier les évolutions d'une part de la taille des cristallites et d'autre part de leurs microdistorsions en fonction du temps de broyage.

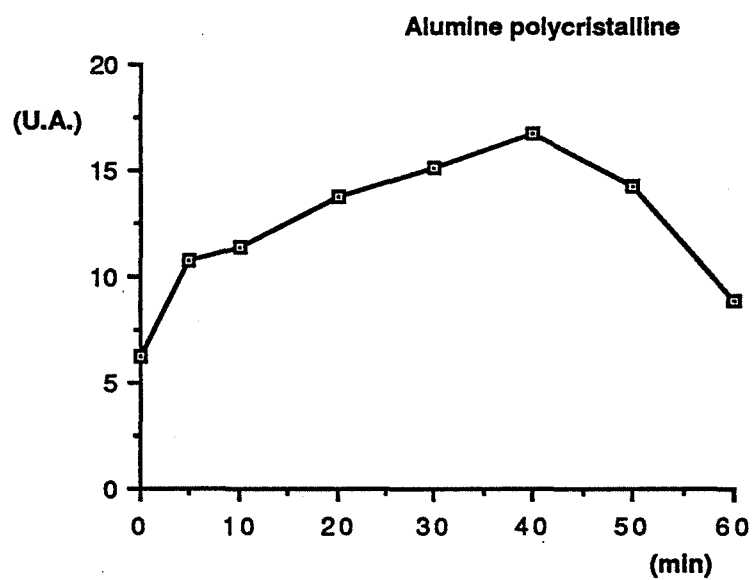
La taille des cristallites diminue en fonction du temps de broyage, tandis que l'évolution des microcontraintes est plus complexe : celles-ci diminuent pendant les premières échéances de broyage pour augmenter par la suite (Figures 3 et 4).

La microscopie électronique en transmission (M.E.T.) a apporté deux types de renseignements précieux :

- la visualisation des microcontraintes.
- l'étude du comportement morphologique du solide.



**Figure 1 : évolution de l'intensité des pics d'E.E.T.S. en fonction du temps de broyage (broyeur à percussion dangoumau) pour 1 alumine polycristalline**



**Figure 2 : évolution de l'intensité des pics de T.E. en fonction du temps de broyage (broyeur à percussion dangoumau) pour 1 alumine polycristalline**

Un examen approfondi du solide non broyé permet de classer les grains en trois familles :

- les grains de type 1 monocristallins : ces particules ne présentent pas de contraintes.
- les grains de type 2 polycristallins : les cristallites de l'ordre de 0,2 à 0,3  $\mu\text{m}$  sont accolés et représentent un maximum de compacité. Ils sont reliés entre eux par des joints contenant des lignes de dislocation.
- les grains de type 3 également polycristallins, en grande quantité dans cette alumine. Les cristallites sont soudés en cercle pour former un pore central ouvert. Il a été observé de nombreuses contraintes radiales partant du pore central et se dirigeant vers l'extérieur du grain.

Pour des échéances de broyage de 10 minutes, avec le vibrobroyeur Aurec, on observe que les deux dernières familles de grains, polycristallins, ont disparu au profit de la famille des grains monocristallins. La disparition des grains de type 2 et 3 s'accompagne de la disparition des contraintes observées précédemment.

Pour des temps de broyage supérieurs, les photos de M.E.T. révèlent que la comminution s'effectue par arrachements sous forme de fractures conchoïdales et accumulation d'un nouveau type de contraintes. Ces contraintes diffèrent des premières par le fait qu'elles se situent dans le volume du cristallite et non aux joints des grains. Au fur et à mesure des échéances de broyage, les grains monocristallins sont de plus en plus perturbés par la présence des nouvelles contraintes.

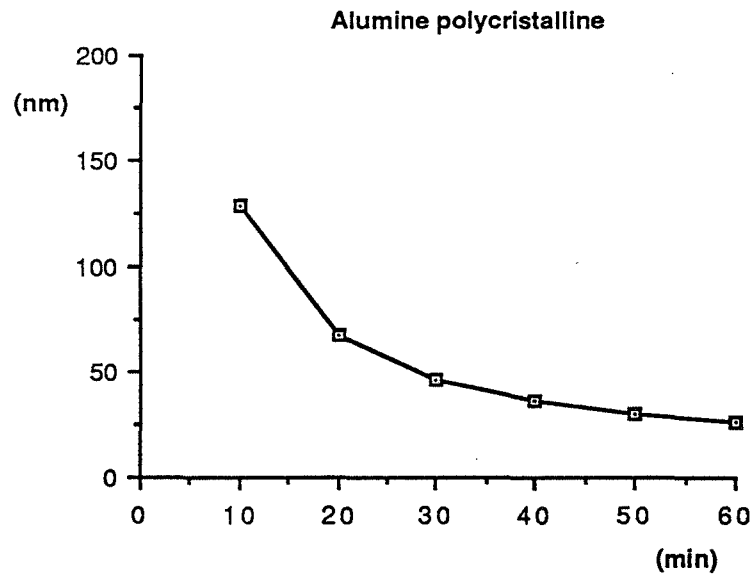
Ainsi, la disparition des contraintes intercristallites lors des premières échéances de broyage puis l'apparition des nouvelles contraintes intracristallites pour les temps de broyage plus importants expliquent la disparition puis l'augmentation des contraintes révélées par élargissement des raies de diffraction des rayons X, technique qui ne pouvait différencier ces deux types de contraintes.

Ces résultats obtenus par D. TURPIN (1985) ont donc apporté une meilleure connaissance des techniques expérimentales et du comportement de l'alumine polycristalline face au broyage. Ils nous permettent de même, d'approfondir le premier modèle élaboré.

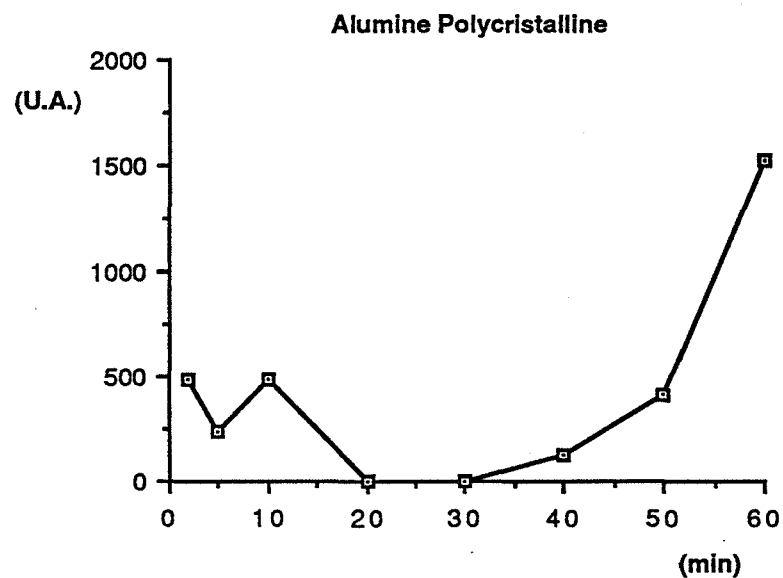
Tout d'abord au niveau des moyens d'investigation, cette étude a permis de distinguer les contraintes révélées par la T.E. qui est une technique d'analyse de surface et par élargissement des raies de diffraction des rayons X dont le domaine d'investigation se situe plus au coeur de la particule. Ces contraintes de volume ont pu être visualisées puis classées en deux types par la M.E.T.

Les contraintes décelées par T.E. et par élargissement des raies de diffraction des rayons X ont une évolution opposée ce qui peut laisser présumer cependant une interaction entre elles.

Le modèle élaboré à partir de ces résultats est plus complexe.



**Figure 3 : évolution de la taille des cristallites déterminée par élargissement des raies de diffraction des rayons X d'une alumine polycristalline**



**Figure 4 : évolution des microdistorsions déterminée par élargissement des raies de diffraction des rayons X d'une alumine polycristalline**

Dans l'alumine polycristalline, il existe des défauts qui augmentent dans les premiers temps du broyage pour diminuer par la suite. Ce comportement implique deux phénomènes antagonistes : l'un créateur de défauts, l'autre permettant leur annihilation. Au cours de cette étude, il a été montré que pour l'alumine polycristalline, le maximum de triboémission est lié à une taille critique des particules. Il est constaté que la diminution des défauts est provoquée soit par leur diffusion, soit par la création de surfaces différentes. Dans le premier cas, il y a accumulation de contraintes dans le solide, ceci tant que la dimension des particules est suffisamment importante. Quand cette dernière diminue, il y a relâchement spontané de ces contraintes. Dans le deuxième cas envisagé, il y a ouverture préalable d'un type de surface triboémissive en début de broyage, puis un autre système de fracture intervient en fin de traitement.

La microscopie a apporté un certain nombre de précisions concernant l'interprétation de ces phénomènes. Il a été montré que l'intensité maximale du signal de triboémission correspond à un diamètre critique de la particule. Mais par M.E.T., il a été prouvé que ce changement correspondait au passage d'une structure polycristalline à une structure monocristalline des particules.

De cette étude, il résulte donc deux hypothèses concernant le maximum de T.E. observé au cours du broyage :

- l'une concernant les célérités de création et de relâchement des contraintes en fonction d'une taille critique.
- l'autre par ouverture de deux types de surfaces triboémissives correspondants aux joints de grains et non triboémissives correspondants au cœur du grain.

Pour lever cette incertitude, nous avons donc réalisé une étude sur des monocristaux d'alumine, matériau dans lequel on ne peut discerner deux types de surfaces ouvertes.

### III. Broyage de l'alumine monocristalline

Dans le but de continuer le travail effectué par D. TURPIN, nous avons réalisé une étude de broyage à partir des mêmes appareillages mais sur des monocristaux. En complément, nous avons utilisé la tribothermoluminescence (T.T.L.) pour les produits dopés qui révèlent ce type de signal.

Nous avons de plus étudié l'influence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  sur le comportement des aluminés dopés face au broyage. Nous avons choisi, outre l'alumine non dopée, deux teneurs en  $\text{Cr}^{3+}$ . L'une faible, à 25 ppm qui ne diffère que très peu de l'alumine non dopée, l'autre à 2000 ppm ayant l'avantage d'être suffisamment dopée pour présenter des signaux de T.T.L. et qui révèle des signaux de T.L.

### III.1 Manipulations

Pour des raisons de simplicité, nous n'avons utilisé qu'un seul broyeur, à savoir le broyeur à percussion Dangoumau de Prolabo. Cet appareil présente l'avantage de ne pas trop polluer le produit broyé tout en ayant une efficacité satisfaisante (Figure 5).

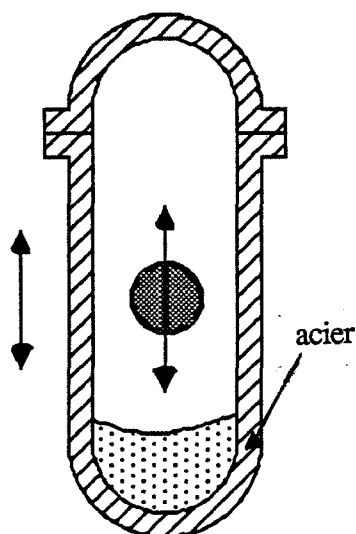
Les produits aux trois teneurs en  $\text{Cr}^{3+}$  ont été broyés de façon identique, à partir d'une poudre dont tous les grains sont inférieurs à  $500\text{ }\mu\text{m}$ .

Les échéances de broyage sont identiques à celles des travaux précédents, à savoir de 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes, comprenant un arrêt toutes les 10 minutes afin de colmater le produit et de refroidir l'ensemble.

La masse de poudre initiale est de 10 g.

Pour des raisons d'homogénéité et de quantité de produit, nous n'avons pas effectué de prélèvement pour chaque échéance, mais plutôt un broyage spécifique à masse constante. Cette méthode plus longue à mettre en oeuvre nous a aussi permis de disposer de plus de produit.

Les premiers résultats ne nous ayant pas donné satisfaction au niveau de la reproductibilité, nous avons tamisé la poudre broyée à  $20\text{ }\mu\text{m}$ .



**Figure 5 : broyeur à percussion dangoumau**

**Percussion :  $M_{\text{init}} = 10\text{ g}$**

**Temps : 2 - 5 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 mn**



## IV. Résultats

### IV.1 Etude granulométrique.

La première étape de la caractérisation de nos poudres a consisté à vérifier son influence sur la granulométrie. Mais compte-tenu de la faible valeur des surfaces spécifiques B.E.T. de nos aluminés broyées ( $2,8 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une durée de broyage de 60 mn) et donc de l'imprécision des mesures, il s'est avéré plus intéressant de suivre la répartition granulométrique.

A partir des courbes granulométriques obtenues, nous avons calculé le diamètre moyen de nos particules.

Les résultats obtenus pour les trois teneurs en  $\text{Cr}^{3+}$  et pour les huit échéances de broyage sont représentés sous la forme de courbes : diamètre à 50 % (en masse) en fonction du temps de broyage (Figure 6).

Nous n'obtenons pas de différence marquante entre chaque teneur en  $\text{Cr}^{3+}$ , le produit dopé à 2000 ppm tendrait à se broyer plus facilement.

### IV.2 Emission exoélectronique thermostimulée (E.E.T.S.).

Pour ces manipulations, les échantillons sont préalablement irradiés par une source  $\beta$  ( $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ ).

Le signal émis par l'échantillon dopé à 2000 ppm, quel que soit son temps de broyage, étant trop faible, il n'a pas été représenté. Les courbes (Figure 7) indiquent le nombre d'exoelectrons produits par les produits en fonction de la température.

Il n'y a aucune similitude sur les thermogrammes entre les aluminés monocristallins non dopés et dopés à 25 ppm.

Les profils des courbes obtenues pour les aluminés monocristallins ne sont pas non plus comparables avec ceux obtenus pour l'alumine polycristalline LS 20.

Comme l'indiquent les thermogrammes, l'intensité des signaux de l'alumine monocristalline non dopée et de l'alumine dopée à 25 ppm sont supérieures à celle de l'alumine polycristalline.

Les courbes (Figures 8 et 9) représentent l'évolution de la surface totale des pics avec la durée du broyage.

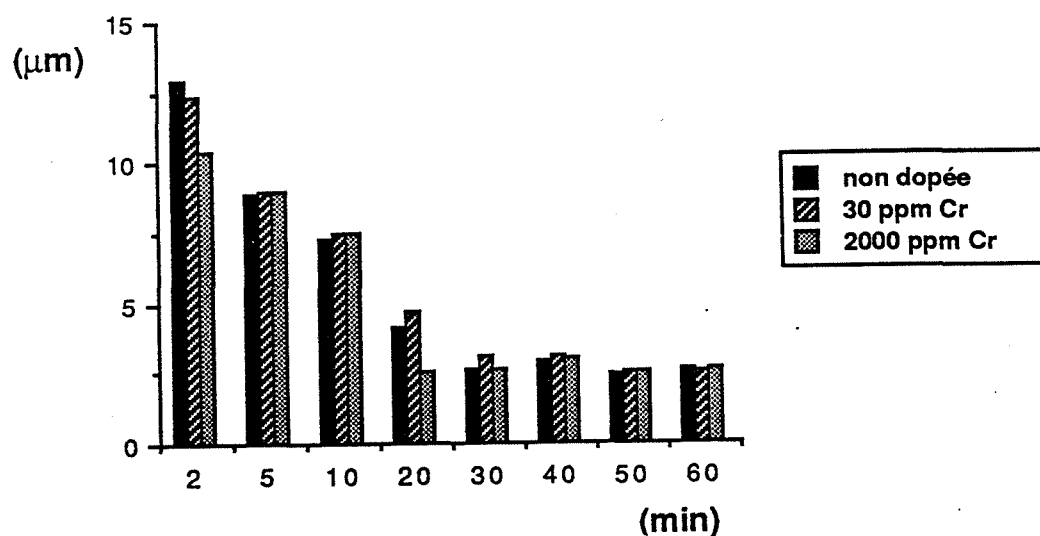


Figure 6 : diamètre à 50 % en fonction du temps de broyage des aluminés

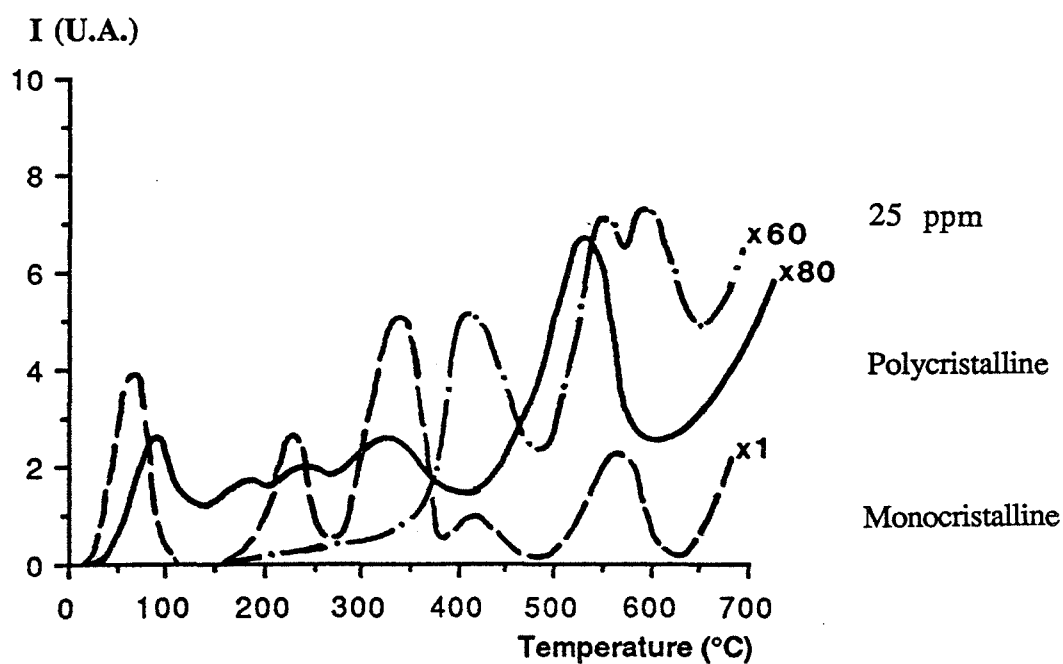
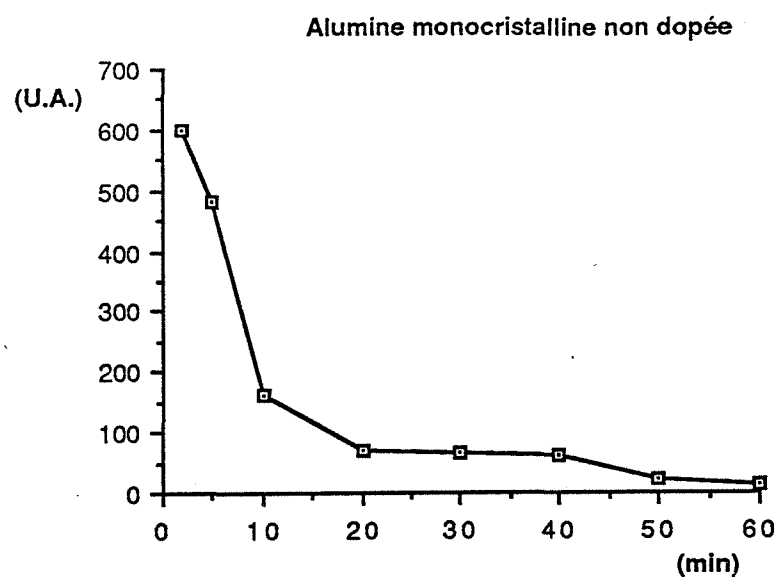
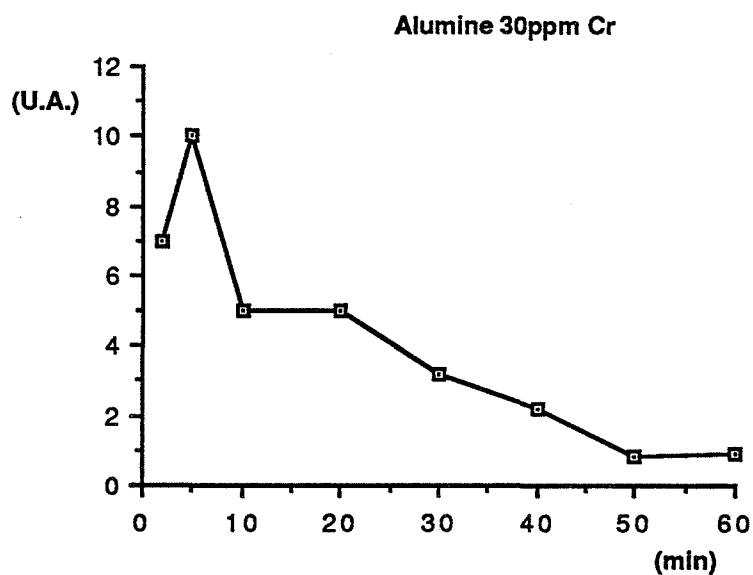


Figure 7 : thermogrammes d'émission exoélectronique thermostimulée

- Alumine polycristalline
- Alumine monocristalline
- . — Alumine 25 ppm Cr<sup>3+</sup>



**Figure 8 : évolution de la surface des pics d'E.E.T.S. en fonction du temps de broyage d'une alumine non dopée**



**Figure 9 : évolution de la surface des pics d'E.E.T.S. en fonction du temps de broyage d'une alumine dopée à 30 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**

Quel que soit le produit étudié, le signal décroît en fonction du temps de broyage. Ce phénomène est assez général, il a été observé sur de nombreux produits. Le signal E.E.T.S. est fortement lié à la taille des particules ce qui explique le fait que l'intensité des signaux de l'alumine monocristalline est très supérieure à celle des signaux de l'alumine polycristalline dont les cristallites sont beaucoup plus fins.

*Remarque :*

Les courbes (Figures 10 - 11 - 12) représentent l'évolution de la surface des pics de thermoluminescence (T.L.) en fonction du temps de broyage. Il s'agit de la même évolution pour tous nos produits, elle est identique à celle de l'E.E.T.S.

#### **IV.3 Triboémission (T.E.).**

Les thermogrammes obtenus en triboémission pour nos trois échantillons sont représenté sur la figure 13.

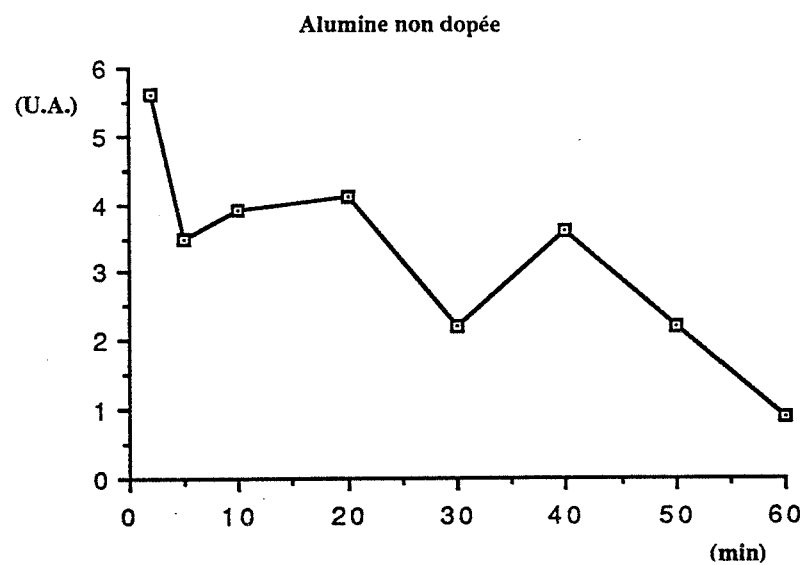
Ces courbes nous conduisent à faire plusieurs remarques :

- il y a similitude entre nos produits qui possèdent tous deux pics : l'un à 250°C, l'autre à 400°C.
- l'intensité des pics augmente avec la teneur en ions  $\text{Cr}^{3+}$ .
- le rapport d'intensité entre ces deux pics varie en fonction du taux de dopage.
- nous pouvons observer une similitude avec l'alumine polycristalline, même si nous n'avons pas pu mettre en évidence le pic à 490°C sur nos alumines monocristallines.
- Contrairement à l'E.E.T.S., l'intensité des signaux T.E. de l'alumine polycristalline et de l'alumine monocristalline non dopée sont du même ordre de grandeur.

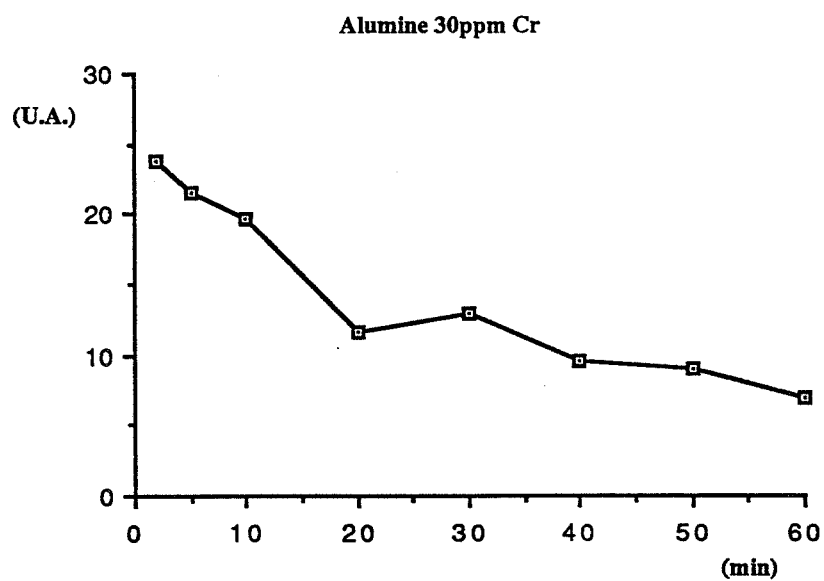
En fonction du temps de broyage, le profil des thermogrammes de T.E. n'évolue pas, la proportion des pics et leur position en température restent identiques. Par contre, leurs intensités varient.

Les courbes (Figures 14 - 15 - 16) représentent la surface totale des pics en fonction du temps de broyage.

Il apparait que la T.E. est maximale pour une durée de broyage de 40 minutes pour l'alumine non dopée et celle dopée à 25 ppm. L'alumine dopée à 2000 ppm a un maximum de T.E. pour 30 minutes de broyage.



**Figure 10 : évolution de la surface des pics de T.L. en fonction de la durée du broyage d'une alumine non dopée**



**Figure 11 : évolution de la surface des pics de T.L. en fonction de la durée du broyage d'une alumine dopée à 30 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**

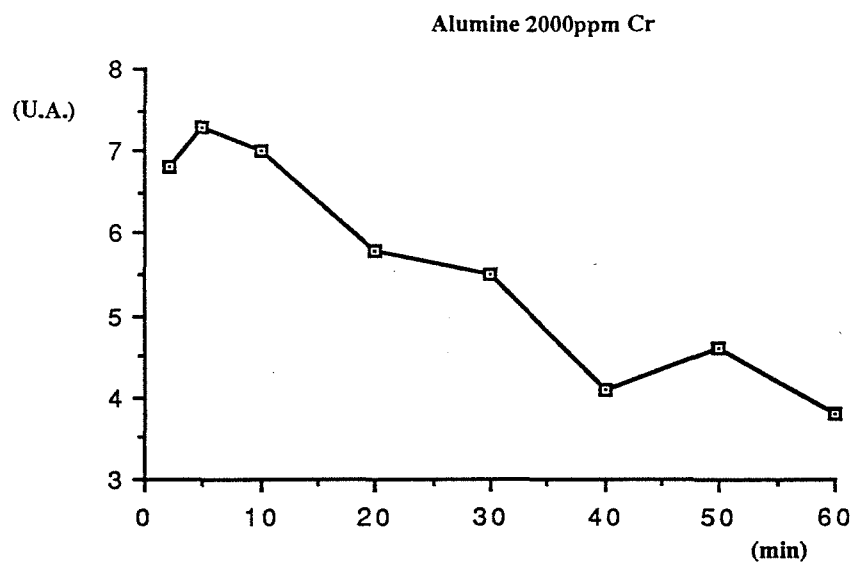


Figure 12 : évolution de la surface des pics de T.L. en fonction de la durée du broyage d'une alumine dopée à 2000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$

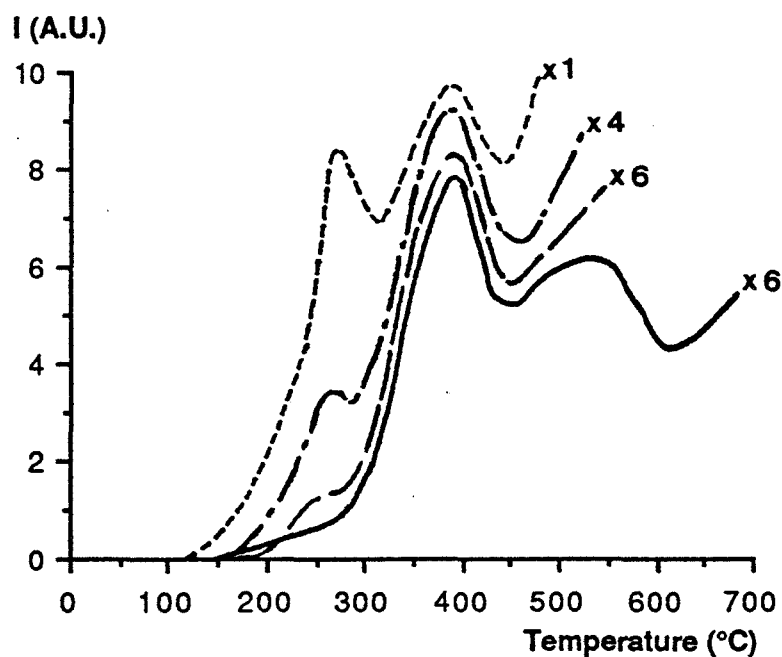
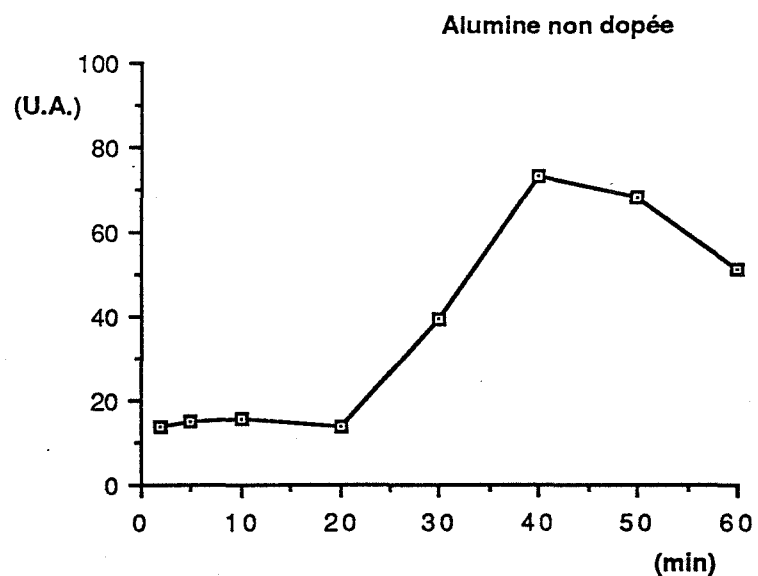
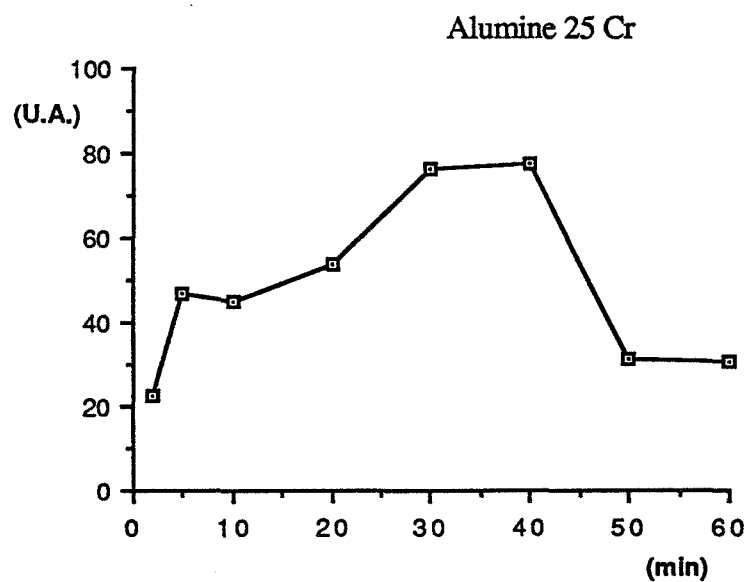


Figure 13 : thermogrammes de triboémission

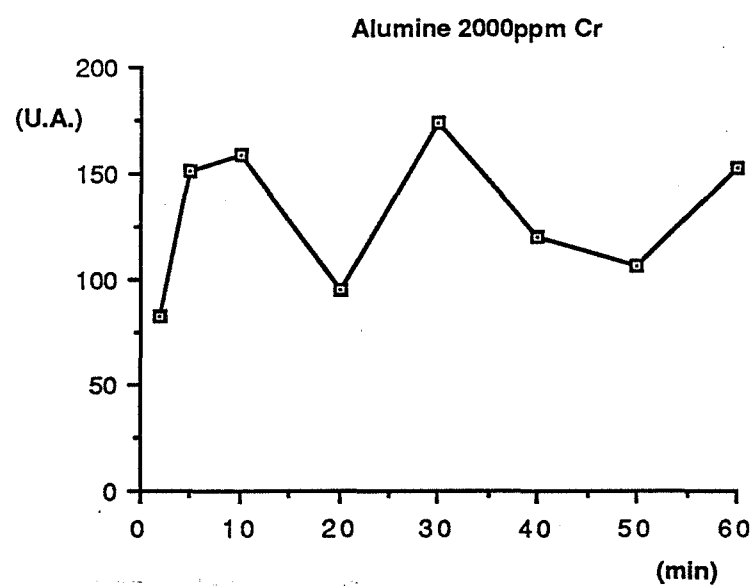
- Alumine polycristalline
- Alumine monocristalline
- . — Alumine 30 ppm  $\text{Cr}^{3+}$
- Alumine 2000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$



**Figure 14 : évolution de la surface des pics de T.E. en fonction du temps de broyage d'une alumine non dopée**



**Figure 15 : évolution de la surface des pics de T.E. en fonction du temps de broyage d'une alumine dopée à 30 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**



**Figure 16 : évolution de la surface des pics de T.E. en fonction du temps de broyage d'une alumine dopée à 2000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**



*Remarque :*

La reproductibilité de ces manipulations est très mauvaise, elle se situe autour de 20 %. Les points représentés correspondent à une moyenne effectuée sur cinq échantillons.

#### **IV.4 Tribothermoluminescence (T.T.L.).**

De la même façon que précédemment, nous avons étudié les signaux de tribothermoluminescence de nos aluminés.

L'alumine non dopée qui ne donne pas de signaux n'est pas représentée sur les courbes.

Les profils des thermogrammes de nos deux aluminés dopés sont identiques. Ce profil se caractérise par un seul pic à 280°C. L'intensité du pic de l'alumine dopée à 2000 ppm est cependant 10 fois supérieure à celui de l'alumine dopée à 25 ppm (Figure 17).

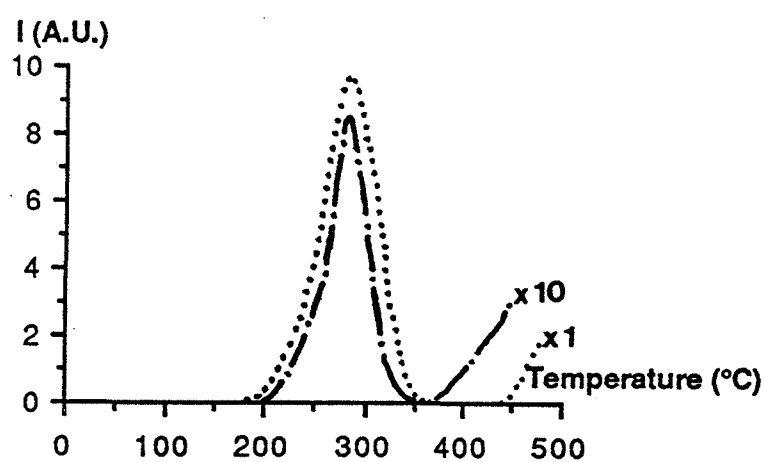
En ce qui concerne leurs évolutions en fonction du temps de broyage, elles ne sont pas comparables. La surface du pic de l'alumine dopée à 25 ppm augmente légèrement jusqu'à 10 minutes de broyage puis n'évolue plus par la suite. Par contre, la surface du pic de T.T.L. de l'alumine dopée à 2000 ppm indique un maximum pour 30 minutes de broyage (Figures 18 - 19).

#### **IV.5 Etude de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X.**

Cette méthode mise au point au laboratoire par D. TURPIN (1985) nous a permis de suivre l'évolution de la taille des cristallites et des microdistorsions au cours du broyage (Figure 20).

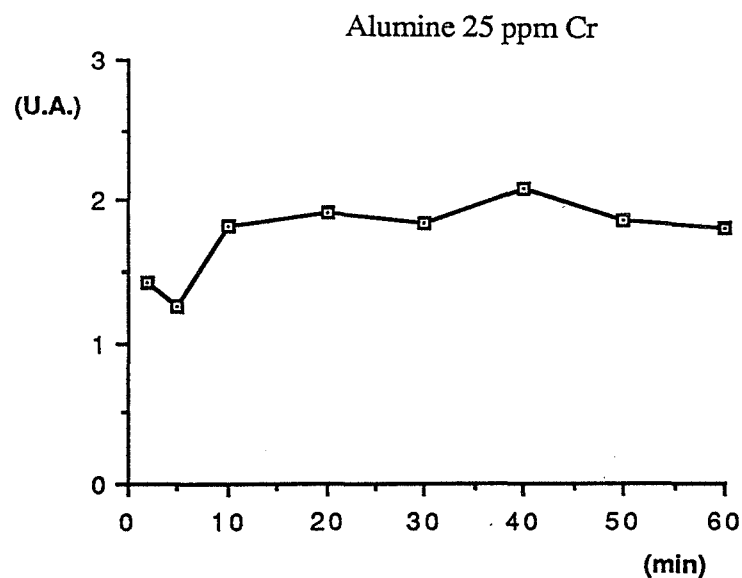
Quelle que soit l'origine de l'alumine, la taille des cristallites diminue avec le temps de broyage.

Par contre, l'évolution des microdistorsions est différente. Pour les aluminés non dopés et dopés à 25 ppm les microdistorsions augmentent continuellement au cours du broyage. L'augmentation de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  modifie l'évolution des microdistorsions. Pour l'alumine dopée à 2000 ppm de chrome, celles-ci ont une valeur maximale pour une durée de broyage de 30 minutes.

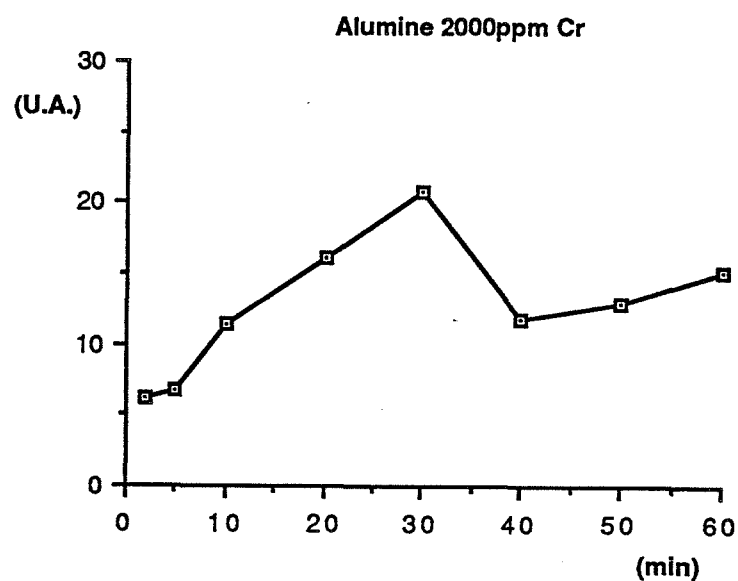


**Figure 17 : thermogrammes de tribothermoluminescence**

— • — Alumine 25 ppm  $\text{Cr}^{3+}$   
 ..... Alumine 2000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$



**Figure 18 : évolution de la surface du pic de T.T.L. en fonction du temps de broyage d'une alumine dopée à 25 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**



**Figure 19 : évolution de la surface du pic de T.T.L. en fonction du temps de broyage d'une alumine dopée à 2000 ppm  $\text{Cr}^{3+}$**

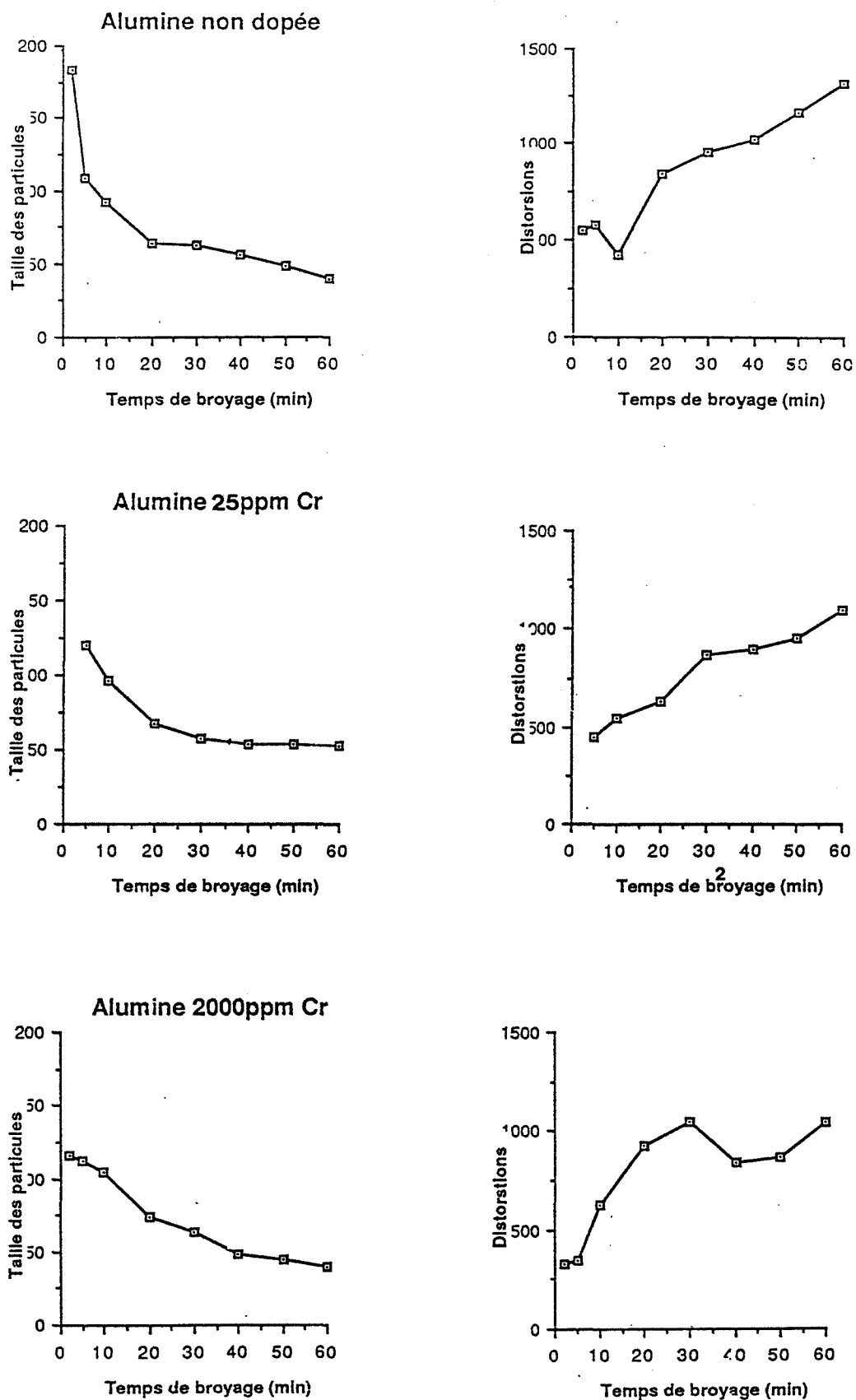


Figure 20 : évolution de la taille des cristallites et des microdistorsions en fonction du temps de broyage

#### **IV.6 Microscopie électronique à balayage (M.E.B.) - en transmission (M.E.T.)**

Par microscopie électronique à balayage, nous avons observé l'évolution de la morphologie de l'alumine non dopée en fonction du temps de broyage.

Dès deux minutes de broyage, nous observons trois populations de grains :

- les premiers dont la taille est supérieure à 10  $\mu\text{m}$  qui n'ont pas été endommagés par le broyage.
- les seconds dont la taille est de l'ordre du micron.
- les troisièmes représentés par une poudre très fine dont la taille se situe vers le dixième de micron.

Au fur et à mesure du broyage, la population des grains supérieurs à 10  $\mu\text{m}$  diminue au profit des deux autres populations.

A soixante minutes de broyage, les trois populations sont encore présentes dans notre alumine, ce qui nous laisse supposer que certains grains n'ont pas encore été endommagés par le broyage. Cependant, la proportion des deux autres populations est plus forte, notamment celle des grains inférieurs à 0,1  $\mu\text{m}$ .

Par microscopie électronique en transmission, nous n'avons pas pu, comme dans le cas de l'alumine polycristalline, mettre en évidence de nombreuses contraintes.

En effet, sur les trois aluminés monocristallins étudiés de très rares contraintes ont été décelées ; la seule tendance observée serait une quantité de produit fin plus importante sur l'alumine dopée à 2000 ppm, que sur les deux autres produits mais nous n'avons pas été en mesure de quantifier ce phénomène.

### **V. Discussion**

Les résultats que nous avons exposés nous apportent d'une part un complément aux résultats obtenus sur l'alumine polycristalline et d'autre part des renseignements vis à vis de l'influence du  $\text{Cr}^{3+}$  sur le comportement de l'alumine face au broyage.

Les aluminés monocristallins, dopés ou non, que nous avons étudiés ne révèlent pas plusieurs types de surfaces, comme dans le cas de l'alumine polycristalline. Cette différence de structure implique des changements au niveau du comportement de ces produits face au broyage. Le passage d'une structure polycristalline à une structure monocristalline n'existe pas. Tout se passe donc comme si l'on se trouvait dans le cas d'une alumine polycristalline broyée suffisamment longtemps pour que cette transition ait eu lieu.

Nos alumines se situent donc directement dans la phase de croissance des microdistorsions en fonction du temps de broyage correspondant aux résultats de l'alumine polycristalline.

L'évolution du signal de triboémission que nous avons observé ne semble pas cette fois influencée par la structure des produits puisqu'elle est identique à celle obtenue pour l'alumine polycristalline.

Ce profil indiquant un maximum ne peut être expliqué par l'ouverture de deux types de surfaces, les unes triboémissives, les autres non triboémissives. Nous ne pouvons donc plus retenir cette hypothèse.

Pour expliquer ce maximum de triboémission, l'hypothèse considérant deux phénomènes antagonistes, l'un créateur de défauts, l'autre permettant leur annihilation est toujours valable. Ainsi, nous retiendrons la notion de taille critique des particules.

Par microscopie électronique à balayage, nous avons constaté trois tailles de grains, la taille critique correspondant à la classe intermédiaire composée de grains de l'ordre du micron. La population de cette classe augmente au début du broyage au dépend des grains de grande taille (10  $\mu\text{m}$ ) et diminue par la suite au profit des grains fins (0,1  $\mu\text{m}$ ).

En comparaison avec les résultats obtenus sur l'alumine polycristalline, se pose le problème de la valeur de cette taille critique. En effet, même si dans notre cas cette valeur est difficile à estimer, cette taille critique semble être 10 fois plus importante pour l'alumine monocristalline que pour l'alumine polycristalline.

En somme, l'influence de la taille des particules est identique pour l'E.E.T.S. et la T.E. : l'intensité du signal diminue avec la taille des particules. Par contre, leurs modes d'excitations diffèrent.

- Pour l'E.E.T.S., l'excitation est constante avec la durée du broyage. Cette technique ne met en évidence que l'influence de la taille des particules : leur diminution affaiblit l'intensité du signal.
- En ce qui concerne la T.E., l'excitation augmente avec le temps de broyage. C'est pourquoi, dans ce cas nous avons deux phénomènes antagonistes en fonction du temps de broyage :
  - . l'excitation qui augmente
  - . la taille des particules qui diminue.

Pour reproduire le comportement de la T.E. en E.E.T.S., il suffirait donc d'appliquer des temps d'excitation croissants avec la durée du broyage.

Les résultats de cette étude nous conduisent de même à observer l'influence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  sur le comportement des alumines monocristallines face au broyage.

En effet, les trois teneurs que nous avons étudiées, à savoir l'alumine non dopée, dopée à 25 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$  et dopée à 2000 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ , n'ont pas tout à fait le même comportement.

Au vu des résultats, on constate que l'alumine non dopée et l'alumine dopée à 25 ppm évoluent de façon similaire mais que lorsque le dopage s'élève à 2000 ppm, il en est autrement.

Par granulométrie, la courbe indiquant le diamètre moyen des particules montre qu'à 20 minutes de broyage il est inférieur pour l'alumine la plus dopée, par rapport aux deux autres teneurs.

De plus, le maximum de triboémission de l'alumine dopée à 2000 ppm est à 30 minutes de broyage au lieu de 10 pour les deux autres produits. Ce maximum de triboémission correspond aussi dans ce cas à un maximum de contraintes détectées par élargissement des raies de diffraction des rayons X et aussi à un maximum de tribothermoluminescence.

## VI. Conclusion

Cette étude sur le comportement des alumines monocristallines broyées nous permet de mieux appréhender les phénomènes de T.E. et d'E.E.T.S.

Le maximum d'intensité de T.E. en fonction de la durée du broyage ne peut pas être expliqué dans le cas de monocristaux par l'ouverture de deux types de surfaces, mais par un phénomène de taille des particules.

Pour l'E.E.T.S., comme pour la T.E., l'intensité du signal est affaiblie par la diminution de la taille des particules.

La différence de comportements entre ces deux méthodes se situe dans leur mode "d'excitation" :

- Pour l'E.E.T.S., "l'excitation" est constante. Seul l'effet de taille des particules influe. L'intensité du signal diminue avec la durée de broyage.
- Pour la T.E., "l'excitation" augmente avec le temps de broyage, nous avons alors deux phénomènes antagonistes ce qui explique le maximum d'intensité constaté pour une durée de broyage donnée.

En ce qui concerne l'influence du  $\text{Cr}^{3+}$ , il semble que l'alumine dopée à 2000 ppm se broie plus facilement.

Notons enfin la similitude des résultats entre la T.E., la T.T.L. et les contraintes détectées par élargissement des raies de diffraction des rayons X qui présentent toutes un maximum d'intensité pour 30 minutes de broyage pour le solide dopé à 2000 ppm de Cr.







## CHAPITRE 7 :

### CONCLUSION GENERALE

Cette recherche nous a permis d'approfondir les connaissances sur l'influence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans la matrice de l'alumine  $\alpha$  d'une part et sur le fonctionnement des méthodes d'investigation d'autre part.

L'observation par microscopie électronique en transmission des cristaux d'alumine dopée ne permet pas de déceler la présence de contraintes, cependant la présence de chrome semble favoriser les fractures suivant certaines orientations cristallines.

L'évolution de la T.T.L. en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  n'est pas monotone et présente un maximum pour 4000 ppm dont l'origine n'a pu être interprétée.

L'émission de T.L. en fonction de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  présente un affaiblissement de l'émission des centres F et  $\text{F}^+$  qui ne signifie pas forcément la disparition de ces défauts mais qui peut s'expliquer par une absorption de leur émission par le chrome, ce qui correspond à un transfert d'énergie.

Les thermogrammes de T.L. pour l'émission du Cr sont bien définis avec des pics étroits jusqu'à 250 ppm et à partir de 2000 ppm on observe une répartition quasi-continue des pièges qui pourrait être associée aux agrégats de  $\text{Cr}^{3+}$  modifiant ainsi l'énergie des centres pièges.

- La fluorescence observée entre 600 et 800 nm est produite par les ions  $\text{Cr}^{3+}$  présents au sein de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les multiples émissions sont fonction de l'environnement de l'activateur, qu'il soit isolé ou entouré d'autres ions  $\text{Cr}^{3+}$ .
- Quelle que soit la teneur en chrome, les spectres de fluorescence (ou d'émission) possèdent une raie relativement intense à 693,5 nm. Des mesures plus fines montrent qu'en fait cette raie est un doublet dont les composantes se situent à 692,2 et 693,6 nm.
- Cette émission est liée à la présence des  $\text{Cr}^{3+}$  isolés dans la matrice. Elle est décelable même pour des concentrations en  $\text{Cr}^{3+}$  inférieures à 1 ppm.
- Une émission située entre 740 et 800 nm n'est détectable que pour les produits dopés à plus de 750 ppm et s'intensifie avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$ . Cette dernière est attribuée à des interactions entre plus de deux ions  $\text{Cr}^{3+}$ , interactions provoquées par leurs rapprochements.

L'évolution de l'émission du  $\text{Cr}^{3+}$  située à 693,5 nm, caractéristique des activateurs isolés, présente un maximum à 4000 ppm témoignant d'un phénomène d'extinction par concentration ("quenching").

Par contre, celle due aux interactions entre les ions  $\text{Cr}^{3+}$  (774 nm) augmente continuellement avec le dopage à partir d'une concentration de 2000 ppm.

Ces constatations nous ont conduit à émettre deux hypothèses concernant la répartition des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la matrice de l'alumine  $\alpha$ .

- Si la répartition est homogène, l'intensité de ces émissions est fonction de la distance moyenne entre deux activateurs  $\text{Cr}^{3+}$ .
- Si la répartition est non homogène, l'intensité de la raie à 693 nm représente le nombre d'activateurs isolés, celle à 774 nm, le nombre d'activateurs regroupés.

L'augmentation du nombre des interactions entre plusieurs activateurs  $\text{Cr}^{3+}$ , caractérisées par l'intensité de la raie de fluorescence optique à 774 nm permet d'interpréter la fissuration des rubis fortement dopés par des réarrangements d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  différents.

Le broyage des aluminés monocristallins met en évidence les deux phénomènes antagonistes influant sur l'intensité des signaux de T.E., à savoir la diminution de la taille des particules qui tend à faire baisser l'intensité du signal et l'augmentation de l'excitation. L'influence des deux phénomènes se traduit par un maximum sur la courbe intensité des signaux de T.E. en fonction du temps de broyage. La T.E. se différencie donc de l'E.E.T.S. par une variation de l'excitation en fonction du temps de broyage.

Cette recherche a permis également de sélectionner plusieurs techniques qui permettent de suivre l'influence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  en solution solide dans l'alumine  $\alpha$ . La fluorescence optique s'avère être une technique de choix.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes souvent heurtés au fait que nous n'avions pas le contrôle de la préparation et de l'élaboration des monocristaux. Aussi il n'a pas été possible d'étudier l'influence des nombreux paramètres qui ont un rôle important lors de la synthèse (caractéristiques physicochimiques des poudres initiales, conditions de croissance des monocristaux, traitements thermiques...).

La poursuite de cette étude doit passer obligatoirement par la maîtrise du matériau initial qui est d'un grand intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.



Nom : Daniel DAVILLER

Titre : INFLUENCE CONJUGUEE DU BROYAGE ET DU DOPAGE SUR  
CERTAINES PROPRIETES PHYSIQUES D'ALUMINE  
MONOCRISTALLINE

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : alumine alpha, rubis, dopage, broyage, fluorescence optique,  
thermoluminescence, émission exoelectronique

Résumé : Pour cette recherche, nous avons sélectionné plusieurs techniques qui permettent  
de suivre l'influence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  en solution solide dans l'alumine alpha. La  
fluorescence optique s'avère être une technique de choix.

Elle met en évidence des interactions entre plusieurs activateurs  $\text{Cr}^{3+}$  rapprochés.  
Leurs augmentations provoquées par des réarrangements différents permettent  
d'interpréter la fissuration de certains rubis fortement dopés.

L'influence du broyage sur l'intensité des signaux de T.E. est interprétée par la  
présence de deux phénomènes antagonistes. Cette approche permet de considérer  
la T.E. comme une E.E.T.S. stimulée par broyage.